

CASE A-22210/US/A

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Anna R. Maddalena
Type or print name

Anna R. Maddalena
Signature

8/31/01
Date

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF

JEAN-PIERRE WOLF ET AL

APPLICATION NO: 09/871,373

FILED: MAY 31, 2001

FOR: ORGANOMETALLIC
MONOACYLALKYLPHOSPHINES

Group Art Unit: 1756

Examiner:

RECEIVED

SEP - 6 2001

TC 170

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Sir:

Applicants in the above-entitled application by their attorney hereby claim priority under the International Convention of Swiss application No. 1133/00, filed on June 8, 2000. This application is acknowledged in the Declaration of the instant case.

A certified copy of said Swiss application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

JoAnn Villamizar
JoAnn Villamizar
Attorney for Applicants
Reg. No. 30,598

Ciba Specialty Chemicals Corporation
Patent Department
540 White Plains Road
P.O. Box 2005
Tarrytown, NY 10591-9005
(914) 785-7121
JV/am/
Encl. (1)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

RECEIVED

SEP - 6 2001

TC 1700

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Sf

T

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 22 MRZ. 2001

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti


Rolf Hofstetter

de la Propriété Intellectuelle
Aotutite

Patentgesuch Nr. 2000 1133/00

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Metallorganische Monoacyl-Alkyl-Phosphine.

Patentbewerber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 08.06.2000

Voraussichtliche Klassen: B32B, C01D, C07F, C08K



Metallorganische Monoacyl-Alkyl-Phosphine

Die vorliegende Anmeldung betrifft metallorganische Monoacyl-Alkyl-Phosphine, deren Herstellung sowie deren Verwendung als Edukte zur Herstellung von unsymmetrischen Mono- und Bisacylphosphinen, -phosphinoxiden oder -sulfiden.

Verschiedene metallierte Phosphine sind als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Acylphosphinoxiden bekannt geworden. So werden beispielsweise in EP 40721 Acylphosphine durch Umsetzung von Acylhalogeniden mit metallierten Diorganylphosphinen oder silylierten Phosphinen oder Diorganylphosphinen erhalten. Durch Oxidation der Acyldiorganylphosphine können daraus die entsprechenden Acylphosphinoxid-Photoinitiatoren hergestellt werden. In der Schweizer Patentanmeldung Nr 2376/98 wird ein Eintopfverfahren zur Herstellung von Bisacylphosphinoxiden offenbart, worin Dichloroorganylphosphine metalliert werden, anschliessend mit Acylhalogeniden zu den entsprechenden Acylphosphinen umgesetzt werden und danach durch Oxidation oder Verschwefelung die Bisacylphosphinoxide bzw. -sulfide erhalten werden.

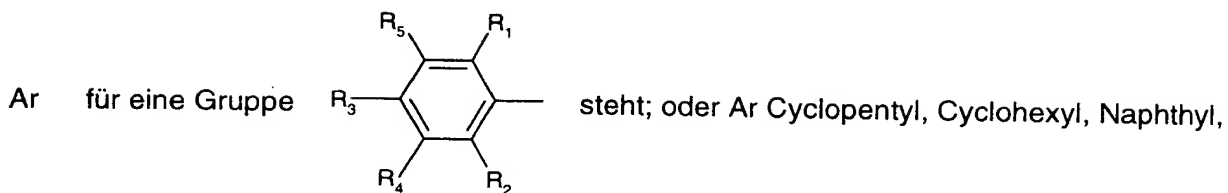
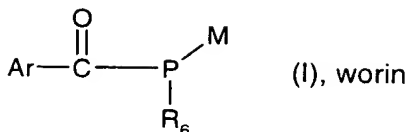
Alkyl-acylphosphine und die entsprechenden metallierten Verbindungen sind im Stand der Technik nicht bekannt.

In US 5399770 ist ein Bisacylphosphinoxid mit zwei verschiedenen Acylgruppen beschrieben, in US 5218009 ist ein Monoacylphosphinoxid mit zwei verschiedenen Nicht-Acyl-Substituenten am Phosphoratom konkret offenbart.

Für die Technik sind leicht zugängliche Edukte zur Herstellung von Acylphosphinoxiden und -sulfiden von grosser Bedeutung. Insbesondere interessant sind Edukte, die die Herstellung von "unsymmetrischen" Bisacylphosphinoxiden und -sulfiden, d.h. solchen mit zwei unterschiedlichen Acylgruppen, auf einfache Art und Weise ermöglichen.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von metallierten Alkyl-acylphosphinen, die als Edukte zur Herstellung von Acylphosphinoxid- oder Acylphosphinsulfid-Photoinitiatoren geeignet sind, gefunden. Die erhaltenen Phosphine, Phosphinoxide und -sulfide sind zum grössten Teil neu.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I



Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt; wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen bedeuten;

R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁ oder Halogen stehen;

oder jeweils zwei der Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

R₆ C₁-C₂₄-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, Cycloalkyl, Halogen, OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃);

C₂-C₂₄-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ oder/und C(O)N(R₁₄)₂ substituiert ist;

C₂-C₂₄-Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

C₅-C₂₄ Cycloalkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

unsubstituiertes oder an der Arylgruppe mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₇-C₂₄-Arylalkyl;

C₄-C₂₄-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist; oder

C_8-C_{24} -Arylcycloalkyl oder C_8-C_{24} Arylcycloalkenyl bedeutet;

R_{11} H, C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C_2-C_{20} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellt;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C_2-C_{20} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R_{12} und R_{13} zusammen C_3-C_5 -Alkylen, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR_{14} unterbrochen ist, darstellen;

R_{14} für Wasserstoff, Phenyl, C_1-C_{12} -Alkyl oder C_2-C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; steht; und

M Wasserstoff, Li, Na oder K darstellt.

C_1-C_{24} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_2-C_{24} -, C_1-C_{20} -, C_1-C_{18} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_8 -, C_1-C_6 - oder C_1-C_4 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl oder Tetraicosyl.

Beispielsweise sind R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' und R_3' C_1-C_8 -Alkyl, insbesondere C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl.

C_1-C_{20} -, C_1-C_{18} -, C_1-C_{12} -, C_1-C_6 - und C_1-C_4 -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} sind z.B. C_1-C_8 -, insbesondere C_1-C_6 -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, wie z.B. Methyl oder Butyl.

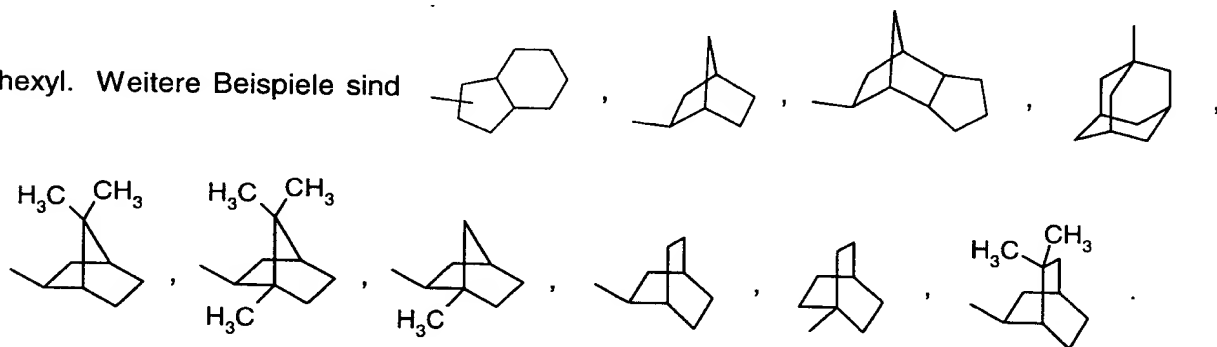
C_2-C_{24} -Alkyl, das ein oder mehrmals durch O, S oder NR_{14} unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z.B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch O, S oder NR_{14} unterbrochen. Sind die Reste durch mehrere O, S oder NR_{14} unterbrochen, so sind die O-Atome, S-Atome, bzw. NR_{14} -Gruppen jeweils durch mindestens eine Methylengruppe voneinander getrennt. Die O-Atome, S-Atome, bzw. NR_{14} -Gruppen sind also nicht direkt aufeinanderfolgend. Der Alkylrest kann linear oder verzweigt sein. Es ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_z-CH_3$, mit $z = 1$ bis 9, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$, $-CH_2-SCH_3$ oder $-CH_2-N(CH_3)_2$.

C_2-C_{20} -, C_2-C_{18} -, C_2-C_{12} -Alkyl, welche durch O und gegebenenfalls durch S unterbrochen sind, sind ebenfalls linear oder verzweigt und können beispielsweise die oben angegebenen Bedeutungen bis zur angegebenen Zahl der C-Atome haben. Auch hier sind die O-Atome nicht aufeinanderfolgend.

C_1-C_{18} -Halogenoalkyl ist C_1-C_{18} -Alkyl, wie vorstehend beschrieben, welches mit Halogen mono- oder polysubstituiert ist. Es handelt sich dabei z.B. um perfluoriertes C_1-C_{18} -Alkyl. Beispiele sind Chloromethyl, Trichloromethyl, Trifluoromethyl oder 2-Bromopropyl, insbesondere Trifluoromethyl oder Trichloromethyl.

C_3-C_{24} -Cycloalkyl, z.B. C_4-C_{24} -, C_5-C_{12} -, C_4-C_{12} -, C_3-C_{12} -, C_3-C_8 -Cycloalkyl steht sowohl für einzelne als auch überbrückte Alkylringsysteme. Ausserdem können die Reste auch lineare oder verzweigte Alkylgruppen (wie vorstehend beschrieben bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome) enthalten. Beispiele sind z.B. Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Cycloicosyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclo-

hexyl. Weitere Beispiele sind



C_3-C_8 -Cycloalkyl, z.B. C_3-C_6 -Cycloalkyl können die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

Mit C_1-C_{20} -Alkyl, OR_{11} , CF_3 oder Halogen substituiertes C_3-C_{18} -Cycloalkyl ist vorzugsweise in beiden ortho-Positionen des Cycloalkylringes substituiert. Bevorzugt sind 2,4,6-Trimethylcyclohexyl und 2,6-Dimethoxycyclohexyl.

C_2-C_{24} -Alkenyl-Reste sind ein- oder mehrfach ungesättigt, sowie linear oder verzweigt und sind beispielsweise C_2-C_{18} -, C_2-C_8 -, C_2-C_6 - oder C_2-C_4 -Alkenyl. Beispiele sind Vinyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl, 1-Octenyl, Decenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl. C_2-C_{18} -Alkenyl hat die gleichen Bedeutungen wie vorstehend angegeben bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

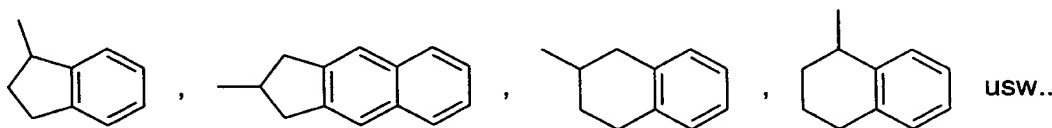
Sind C_2 - C_{24} -Alkenylreste z.B. durch O unterbrochen, so sind beispielsweise folgende Strukturen umfasst $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-CH=CH_2$, $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_x-C(CH_3)=CH_2$ oder $-(CH_2)_y-O-CH=CH_2$, wobei x und y unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 21 stehen.

C_3 - C_{24} -Cycloalkenyl z.B. C_5 - C_{12} -, C_3 - C_{12} -, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl steht sowohl für einzelne als auch überbrückte Alkyrringsysteme und kann ein- oder mehrfach, z.B. ein- oder zweifach ungesättigt sein. Ausserdem können die Reste auch lineare oder verzweigte Alkylgruppen (wie vorstehend beschrieben bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome) enthalten. Beispiele sind z.B. Cyclopropenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl, Cyclododecenyl, Cycloisosenyl, insbesondere Cyclopentenyl und Cyclohexenyl, vorzugsweise Cyclohexenyl.

C_7 - C_{24} -Arylalkyl ist beispielsweise C_7 - C_{16} -, C_7 - C_{11} -Arylalkyl. Der Alkylrest in dieser Gruppe kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Beispiele sind Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpentyl, Phenylhexyl, α,α -Dimethylbenzyl, Naphthylmethyl, Naphthylethyl, Naphthyleth-1-yl oder Naphthyl-1methyl-eth-1-yl, insbesondere Benzyl. Substituiertes C_7 - C_{24} -Arylalkyl ist ein- bis vierfach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Arylring substituiert.

C_8 - C_{24} -Arylcycloalkyl ist z.B. C_9 - C_{16} -, C_9 - C_{13} -Arylcycloalkyl und steht für Cycloalkyl, welches

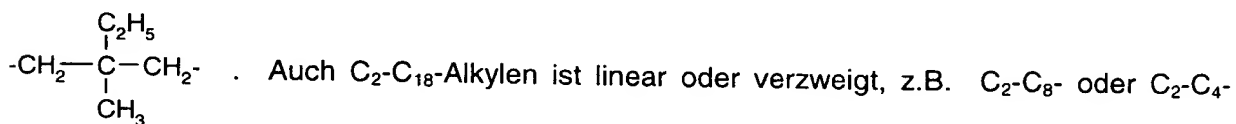
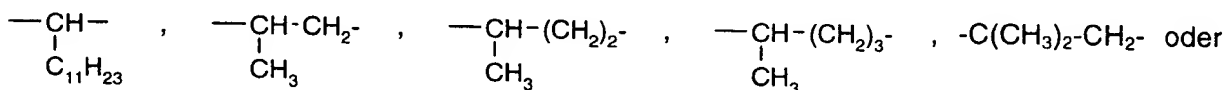
mit einem oder mehreren Arylringen anneliert ist. Beispiele sind ,



C_1 - C_{12} -Alkylthio steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkylthio. Beispiele sind Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, Pentylthio, Hexylthio, Heptylthio, 2,4,4-Tri-methylpentylthio, 2-Ethylhexylthio, Octylthio, Nonylthio, Decylthio oder Dodecylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, vorzugsweise Methylthio.

C_1 - C_8 -Alkylthio ist ebenfalls linear oder verzweigt und hat z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C₁-C₂₄-Alkylen ist linear oder verzweigt, und ist z.B. C₁-C₂₀-, C₁-C₁₂-, C₁-C₈-, C₂-C₈-, C₁-C₄-Alkylen wie z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, iso-Butylen, tert-Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Dodecylen, Tetradecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Icosylen oder z.B. C₁-C₁₂-Alkylen, wie z.B. Ethylen, Decylen,



Alkylen und hat die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

Ist C₂-C₁₈-Alkylen ein- oder mehrmals unterbrochen durch O, S, oder NR₁₄, so ist es beispielsweise 1-9, z.B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen und es ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂O]_z-, mit z = 1 bis 9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-S-CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-, -CH₂-(NR₁₄)-CH₂- oder -CH₂CH₂-(NR₁₄)-CH₂CH₂-. Die Alkylenreste können linear oder verzweigt sein und, wenn die Alkylenreste durch mehrere O, S oder NR₁₄-Gruppen unterbrochen sind, so sind die O, S und NR₁₄ nicht aufeinanderfolgend, sondern jeweils durch mindestens eine Methylengruppe voneinander getrennt.

C₂-C₂₄-Alkenylen ist ein- oder mehrfach ungesättigt und linear oder verzweigt und z.B. C₂-C₁₈- oder C₂-C₈-Alkenylen. Beispiele sind Ethenylen, Propenylen, Butenylen, Pentenylen, Hexenylen, Octenylen, z.B. 1-Propenylen, 1-Butenylen, 3-Butenylen, 2-Butenylen, 1,3-Pentadienylen, 5-Hexenylen oder 7-Octenylen.

C₂-C₂₄-Alkenylen, ein- oder mehrmals unterbrochen mit O, S, NR₁₄, ist ein- oder mehrfach ungesättigt und linear oder verzweigt und ist beispielsweise 1-9, z.B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen, wobei bei mehreren O, S oder NR₁₄ diese jeweils durch mindestens eine Methylengruppe voneinander getrennt sind. Die Bedeutungen für C₂-C₂₄-Alkenylen sind dabei wie vorstehend beschrieben.

C₄-C₁₈-Cycloalkylen ist linear oder verzweigt und kann sowohl einen einzelnen Ring als auch überbrückte Alkyllinge, wie z.B. Adamantyl darstellen. Es ist z.B. C₄-C₁₂- oder C₄-C₈-Cycloalkylen, beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclooctylen, Cyclododecylen, insbesondere Cyclopentylen und Cyclohexylen, vorzugsweise Cyclohexylen. C₄-C₁₈-

Cycloalkylen steht jedoch ebenfalls für strukturelle Einheiten wie $-(C_rH_{2r})-\text{[Cyclohexyl]}-(C_sH_{2s})-$,

worin r und s unabhängig voneinander 0-12 bedeuten und die Summe von $r + s \leq 12$ ist, oder

$-(C_rH_{2r})-\text{[Cyclopentyl]}-(C_sH_{2s})-$, worin r und s unabhängig voneinander 0-13 sind und die Summe von $r+s \leq 13$ ist.

C₄-C₁₈-Cycloalkylen ein- oder mehrmals unterbrochen durch O, S oder NR₁₄ steht für wie oben beschriebene Cycloalkyleneinheiten, welche sowohl in der Ringeinheit als auch in der Seitenketteneinheit durch z.B. 1-9, 1-7 oder 1 oder 2 mal durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen sein können.

C₃-C₂₄-Cycloalkenylen ist linear oder verzweigt und kann sowohl einen einzelnen Ring als auch überbrückte Ringe darstellen und ist ein- oder mehrfach ungesättigt. Es ist z.B. C₃-C₁₂- oder C₃-C₈-Cycloalkenylen, beispielsweise Cyclopentenylen, Cyclohexenylen, Cyclooctenylen, Cyclododecenylen, insbesondere Cyclopentenylen und Cyclohexenylen, vorzugsweise Cyclohexenylen. C₃-C₂₄-Cycloalkenylen steht jedoch ebenfalls für strukturelle Einheiten wie

$-(C_rH_{2r})-\text{[Cyclohexenyl]}-(C_sH_{2s})-$, $-(C_rH_{2r})-\text{[Cyclohexadienyl]}-(C_sH_{2s})-$ worin r und s unabhängig voneinander

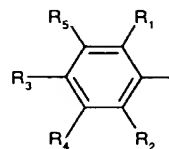
0 - 12 bedeuten und die Summe von $r + s \leq 12$ ist, oder $-(C_rH_{2r})-\text{[Cyclopentenyl]}-(C_sH_{2s})-$

oder $-(C_rH_{2r})-\text{[Cyclopentadienyl]}-(C_sH_{2s})-$, worin r und s unabhängig voneinander 0 - 13 sind und die Summe von $r + s \leq 13$ ist.

sein können. Beispiele sind $-(C_6H_4)-$ und $-(C_6H_4)-$.

naphth-1-yl, 2,4,6-Trimethylpyrid-3-yl, 2,4-Dimethoxyfuran-3-yl oder 2,4,5-Trimethylthien-3-yl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin Ar für einen Rest



steht.

Besonders interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cl oder CF_3 , insbesondere Methyl oder Methoxy, bedeuten. R_1 und R_2 sind bevorzugt identisch.

Vorzugsweise sind R_1 und R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy.

R_3 , R_4 und R_5 in den Verbindungen der Formel I sind insbesondere unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Methoxy.

Vorzugsweise ist R_3 C_1 - C_4 -Alkyl, oder C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy oder Wasserstoff und R_4 und R_5 sind Wasserstoff.

R_6 in den Verbindungen der Formel I ist insbesondere C_1 - C_{24} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$, Cycloalkyl, Halogen; C_2 - C_{24} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ oder/und $C(O)N(R_{14})_2$ substituiert ist; C_2 - C_{24} -Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substituiert ist; Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_4 - C_{24} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR_{14} unterbrochen ist; oder C_8 - C_{24} -Arylcycloalkyl.

Verbindungen der Formel I, worin R_{12} und R_{13} z.B. Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl oder C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R_{12} und R_{13} zusammen Piperidino, Morpholino, oder Piperazino darstel-

len sind ebenfalls interessant. Bevorzugt sind R_{12} und R_{13} C_1 - C_4 -Alkyl, oder R_{12} und R_{13} stehen zusammen für Morpholino.

R_{14} in den Verbindungen der Formel I ist insbesondere Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_2 - C_4 -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bevorzugt Wasserstoff und C_1 - C_4 -Alkyl.

M in den Verbindungen der Formel I ist bevorzugt Wasserstoff oder Li, insbesondere Li.

Besonders interessant sind Verbindungen der Formel I, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, OR_{11} , CF_3 oder Halogen bedeuten;

R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, OR_{11} oder Halogen stehen;

R_6 C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$, Cycloalkyl; C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ oder/und $C(O)N(R_{14})_2$ substituiert ist; C_2 - C_{12} -Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substituiert ist; Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_4 - C_{12} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR_{14} unterbrochen ist; oder C_8 - C_{12} -Arylcycloalkyl darstellt;

R_{11} H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander, C_1 - C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R_{12} und R_{13} zusammen Piperidino, Morpholino, oder Piperazino darstellen;

R_{14} für Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl steht; und

M Wasserstoff oder Li darstellt.

Speziell interessant sind Verbindungen der Formel 1, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, oder OR_{11} bedeuten;

R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, oder OR_{11} stehen;

R_6 C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$; C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ oder $C(O)N(R_{14})_2$ substituiert ist; C_2 - C_8 -Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} substituiert ist; Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_4 - C_8 -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR_{14} unterbrochen ist; oder C_8 - C_{12} -Arylcycloalkyl darstellt;

R_{11} H oder C_1 - C_{12} -Alkyl darstellt;

R_{14} für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht; und

M Li darstellt.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind

Lithium-(2,6-dimethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4,6-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetramethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxybenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxybenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxybenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylbenzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-ethylphosphin, Lithium-(2,6-dimethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithi-

um-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-tri-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetramethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxybenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxybenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylbenzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-n-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-tri-tert.-butylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetramethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxybenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxybenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxybenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-

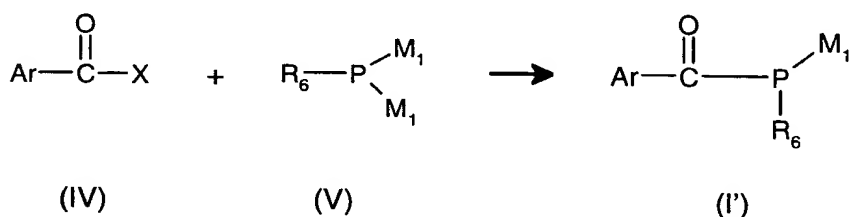
iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methyl-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methyl-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-iso-butylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-iso-butylphosphin, , Lithium-(2,6-dimethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4,6-tri-tert.-butylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-1-methylpropylphosphin , Lithium-(2,3,6-trimethyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetramethyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxy-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxy-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxy-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methyl-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-1-methylpropylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-

benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4,6-tert-butylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetramethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylbenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4,6-tri-tert-butylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert-butylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetrameth-

yl-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methyl-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxy-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxy-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxy-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethyl-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methyl-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methyl-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-cyclopentylphosphin, Lithium-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentamethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4,5,6-tetramethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4,6-tri-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-diphenoxymethylbenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,4,6-tetramethyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2-phenyl-6-methyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4,6-trimethoxy-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4-dimethoxy-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-diethoxy-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dimethyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-4-methyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-bromo-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chlorobenzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3-chloro-5-bromo-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dimethoxy-3,5-dichloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,6-trimethoxy-5-bromo-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,4,6-trichloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,6-trichloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,5,6-tetrachloro-benz-

oyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,3,4,5,6-pentachloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dichloro-3-methyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methyl-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2-methoxy-3,6-dichloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2-methoxy-6-chloro-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-bis(trifluoromethyl)-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2-chloro-6-methylthio-benzoyl)-cyclohexylphosphin, Lithium-(2,6-dibromo-benzoyl)-cyclohexylphosphin.

Die Verbindungen der Formel I werden beispielsweise durch Umsetzung von Acylhalogeniden (IV) mit dimetallierten Organylphosphinen (V) selektiv erhalten:



Ar und R₆, haben die oben beschriebenen Bedeutungen. X ist Cl oder Br und M₁ steht für Na, Li oder K.

Die Umsetzung der Edukte erfolgt zweckmässig im Molverhältnis 1:1. Ein leichter Überschuss der einen oder anderen Komponente, z.B. bis zu 20%, ist jedoch nicht kritisch. Es bildet sich auch in diesem Fall das gewünschte Produkt, der Anteil an unerwünschtem Nebenprodukt kann jedoch beeinflusst werden.

Die Reaktion wird zweckmässig in einem Lösungsmittel durchgeführt. Es sind insbesondere Ether als Lösungsmittel verwendbar, welche bei Normaldruck und Raumtemperatur flüssig sind. Beispiele sind Dimethylether, Diethylether, Methylpropylether, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)-ether, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Bevorzugt wird Tetrahydrofuran verwendet.

Die Reaktionstemperaturen liegen zweckmässig bei -60°C bis +120°C, z.B. -40°C bis 100°C, beispielsweise -20°C bis +80°C.

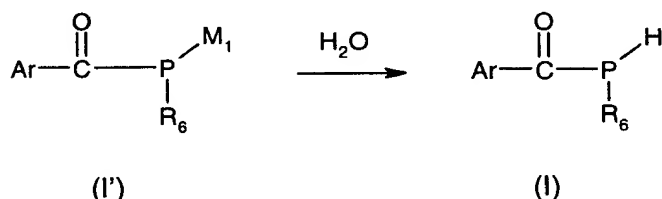
Es empfiehlt sich, die Reaktionsmischung zu rühren.

Zweckmässig ist es, die Verbindung der Formel V vorzulegen und die Verbindung der Formel IV bei den vorstehend angegebenen Temperaturen zuzutropfen. Dabei kann die Verbindung der Formel IV in Substanz aber auch verdünnt mit dem Reaktionslösungsmittel zugegeben werden.

Gegebenenfalls kann der Reaktionsverlauf mittels in der Technik üblichen Methoden, wie z.B. NMR, etwa ^{31}P -NMR, Chromatographie (Dünnschicht, HPLC, GC) usw. überwacht werden.

Bei den vorstehend beschriebenen Reaktionen ist das Arbeiten in einer Inertgasatmosphäre, z.B. mit einem Schutzgas wie Argon oder Stickstoff, zwecks Ausschluss von Luftsauerstoff unerlässlich.

Um Verbindungen der Formel I, in welchen M Wasserstoff bedeutet, herzustellen, ist der vorstehend genannten Reaktion ein Hydrolyseschritt anzufügen:



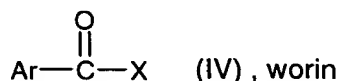
Die Durchführung solcher Hydrolysureaktionen ist dem Fachmann bekannt und erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen. Die Hydrolyse metallierter primärer und sekundärer Phosphine ist beispielsweise beschrieben in "Houben-Weyl, XII/1, Seiten 56-57".

Ebenfalls denkbar ist die Herstellung von Verbindungen der Formel (I') durch Reaktion zwischen einer Verbindung der Formel (IV) und einer Alkylphosphin-Verbindung in Gegenwart eines säurebindenden Mittels wie Bariumcarbonat oder Calciumcarbonat wie zum Beispiel beschrieben in "Houben-Weyl, XII/1, Seiten 73-74" oder in "K. Issleib und R. Kümmel, Z. Naturf. B (1967), 22, 784".

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I werden durch ^{31}P -NMR Spektroskopie identifiziert und sind in der Lösung unter Inertgas bei Raumtemperatur über mehrere Wochen stabil.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Verbindungen der Formel I, durch

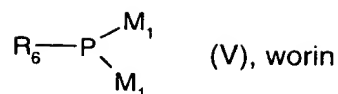
(1) Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, und

X für Cl oder Br steht;

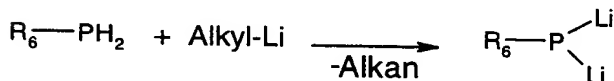
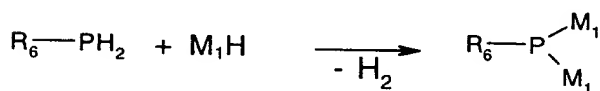
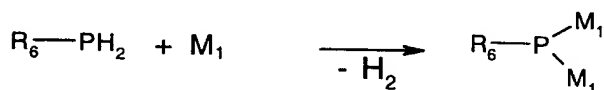
mit einem di-metallierten Organylphosphin der Formel V



R_6 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat; und
 M_1 für Na, Li oder K steht;
 im Molverhältnis 1:1; und
 (2) gegebenenfalls anschliessender Hydrolyse, falls Verbindungen der Formel I, worin M für Wasserstoff steht, erhalten werden sollen.

Die als Ausgangsmaterial benutzten Acylhalogenide (IV) sind bekannte, z.T. kommerziell erhältliche Substanzen oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Eine Methode zur Herstellung von metallierten Alkylphosphinen ist beispielsweise die Reaktion von geeigneten Alkylphosphinen mit dem entsprechenden Alkalimetall, Alkalimetallhydrid oder einer Alkylolithiumverbindung.



(M_1 hat die vorstehend angegebene Bedeutung)

Die Reaktion wird zweckmässig unter Luftausschluss in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von z.B. -80°C bis $+120^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zweckmässig werden 2 bis 4 Moläquivalente der Alkalimetalle, Alkalimetallhydride oder Alkylolithiumverbindung verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ether, wie vorstehend beschrieben, oder inerte Lösungsmittel wie Alkane, Cycloalkane, aromatische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Mesitylen.

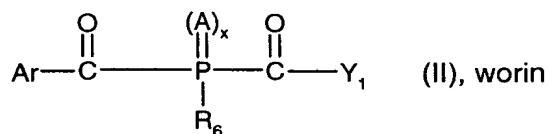
Die Herstellung der Alkyl-phosphine $\text{R}_6\text{---PH}_2$ ist allgemein bekannt. So können die Verbindungen beispielsweise durch Umsetzung von PH_3 mit Alkenen in Gegenwart eines Radikalbildners oder durch Reduktion von Alkylphosphinchloriden z.B. mit Lithiumaluminiumhydrid

erhalten werden. Diese und weitere Methoden sind zum Beispiel beschrieben in "Organic Phosphorous Compounds, Vol. 1-7, Wiley-Interscience 1972, Editors R. M. Koslapoff and L. Maier".

Die Verbindungen der Formel I eignen sich besonders zur Herstellung von unsymmetrischen Mono- und Bisacylphosphinen, Mono- und Bisacylphosphinoxiden, sowie Mono- und Bisacylphosphinsulfiden. "Unsymmetrisch" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass in den Bisacylphosphinen, -oxiden und -sulfiden zwei unterschiedliche Acylgruppen vorhanden sind und in den Monoacylphosphinen, -oxiden und -sulfiden neben der Acylgruppe zwei unterschiedliche Reste am Phosphoratom gebunden sind.

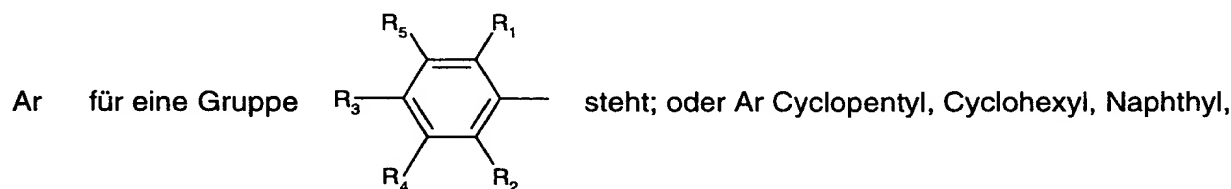
Solche "unsymmetrischen" Mono- und Bisacylphosphine, Mono- und Bisacylphosphinoxide, sowie Mono- und Bisacylphosphinsulfide sind, mit wenigen Ausnahmen, neu.

Erfindungsgemäss sind daher auch Verbindungen der Formel II



A O oder S ist;

x 0 oder 1 ist;



Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt; wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen bedeuten;

R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁ oder Halogen stehen;

oder jeweils zwei der Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

R_6 C_1 - C_{24} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit C_5 - C_{24} -Cycloalkenyl, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$, $OC(O)R_{11}$, $OC(O)OR_{11}$, $N(R_{14})C(O)N(R_{14})$, $OC(O)NR_{14}$, $N(R_{14})C(O)OR_{11}$, Cycloalkyl, Halogen, OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$;

C_2 - C_{24} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ oder/und $C(O)N(R_{14})_2$ substituiert ist;

C_2 - C_{24} -Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substituiert ist;

C_5 - C_{24} -Cycloalkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substituiert ist;

unsubstituiertes oder an der Arylgruppe mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen substituiertes C_7 - C_{24} -Arylalkyl;

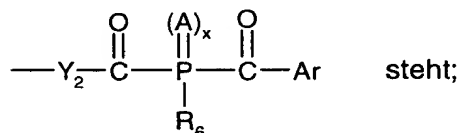
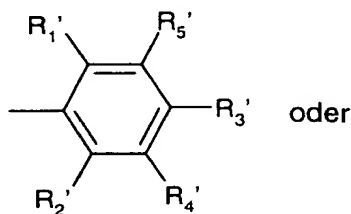
C_4 - C_{24} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substituiert ist; oder

C_8 - C_{24} -Arylcycloalkyl oder C_8 - C_{24} -Arylcycloalkenyl bedeutet;

R_{11} H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C_2 - C_{20} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellt;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C_2 - C_{20} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R_{12} und R_{13} zusammen C_3 - C_5 -Alkylen, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR_{14} unterbrochen ist, darstellen;

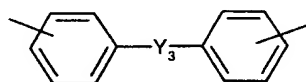
Y_1 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenoalkyl; C_2 - C_{18} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{20} -Alkyl, OR_{11} , CF_3 oder Halogen substituiertes C_3 - C_{18} -Cycloalkyl; oder C_2 - C_{18} -Alkenyl bedeutet; oder Y_1 für einen der Reste



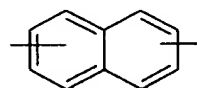
oder Y₁ Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl oder Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeutet, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind;

Y₂ C₂-C₁₈-Alkylen; unsubstituiertes C₄-C₁₈-Cycloalkylen oder C₄-C₁₈-Cycloalkylen substituiert mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen oder/und Phenyl; unsubstituiertes C₅-C₁₈-Cycloalkenylen oder C₅-C₁₈-Cycloalkenylen substituiert mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen oder/und Phenyl; unsubstituiertes Phenylen oder Phenylen ein- bis viermal substituiert mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) oder/und Phenyl; bedeutet;

oder Y₂ einen Rest



oder



darstellt, wobei

diese Reste unsubstituiert sind oder ein- bis viermal an einem oder beiden aromatischen Ringen mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen oder/und Phenyl substituiert sind;

Y₃ O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, CO oder eine direkte Bindung darstellt;

R₁₄ für Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; steht;

R₁' und R₂' unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie für R₁ und R₂ angegeben haben; und

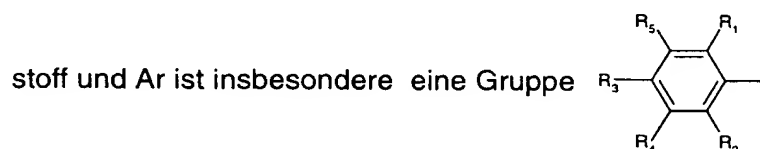
R₃', R₄' und R₅' unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie für R₃, R₄ und R₅ angegeben haben;

oder jeweils zwei der Reste R₁', R₂', R₃', R₄' und R₅' zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

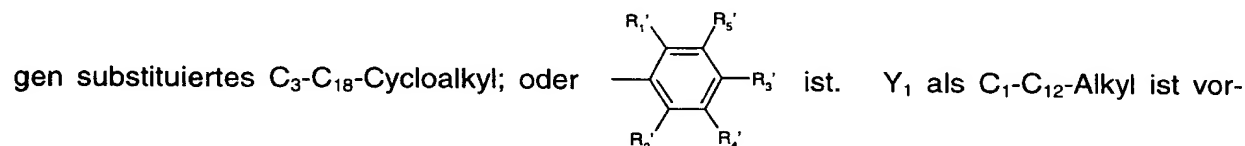
mit der Massgabe, dass Y₁ nicht identisch mit Ar ist.

In den Verbindungen der Formel II sind die Bevorzugungen für die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 analog wie oben für die Verbindungen der Formel I angegeben.

In den Verbindungen der Formel II ist x vorzugsweise 1. A steht insbesondere für Sauer-



Von Bedeutung sind besonders Verbindungen der Formel II worin Y_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, insbesondere verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkyl; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{20} -Alkyl, OR_{11} , CF_3 oder Halo-



zugsweise in α -Stellung zur Bindung zur CO-Gruppe verzweigt. Das zur CO-Gruppe α -ständige C-Atom ist bevorzugt ein tertiäres C-Atom.

Die Bevorzugungen für R_1' , R_2' , R_3' , R_4' und R_5' sind analog zu den oben für die Formel I angegebenen Bevorzugungen von R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 .

Interessant sind ausserdem Verbindungen der Formel II, worin R_1 , R_2 und R_3 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, sind; R_1' und R_2' für C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy, oder Chlor, stehen; und R_4 , R_5 , R_3' , R_4' und R_5' Wasserstoff sind.

In bevorzugten Verbindungen der Formel II ist

A Sauerstoff und x steht für 1;

R_1 und R_2 bedeuten C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cl oder CF_3 ;

R_3 ist Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy;

R_4 und R_5 stehen für Wasserstoff;

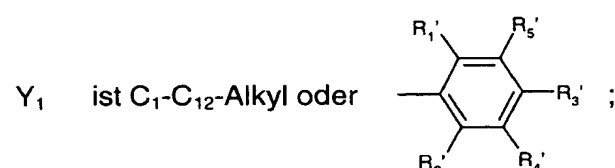
R_6 C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$, Cycloalkyl; C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$ oder/und $C(O)N(R_{14})_2$ substituiert ist; C_2 - C_{12} -Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substi-

tuert ist; Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₄-C₁₂-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist; oder C₈-C₁₂-Arylcycloalkyl darstellt;

R₁₁ stellt H, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl oder Benzyl dar;

R₁₂ und R₁₃ bedeuten unabhängig voneinander, C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; oder R₁₂ und R₁₃ sind zusammen Piperidino, Morpholino, oder Piperazino;

R₁₄ steht für Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl; und



R₁' und R₂' haben die gleichen Bedeutungen wie für R₁ und R₂ angegeben; und

R₃', R₄' und R₅' haben unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie für R₃, R₄ und R₅ angegeben.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel II sind

(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzo-

yl}-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-ethylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-ethylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-butylphos-

phinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-n-butylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-n-butylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid,

(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-di-

thoxybenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-isobutylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-isobutylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxy-

benzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(2,4,4,-tri-

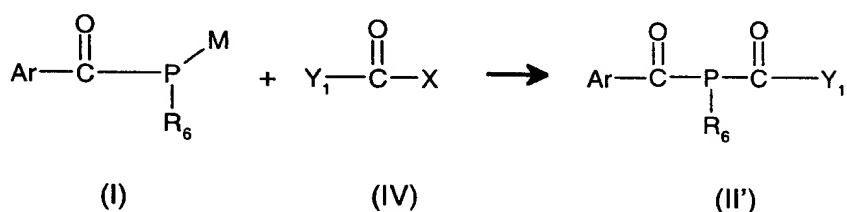
methylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-(2,4,4,-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-

cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclopentylphosphinioxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-

cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclopentylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-cyclopentylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethylbenzoyl)-{2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl}-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid,

ylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,4,6-Trimethoxybenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4-dimethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-diethoxybenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dimethoxy-4-methylbenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-dichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,4,6-trichlorobenzoyl)-cyclohexylphosphinoxid, (2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoyl)-(2,6-bis(trifluoromethyl)benzoyl)-cyclohexylphosphinoxid.

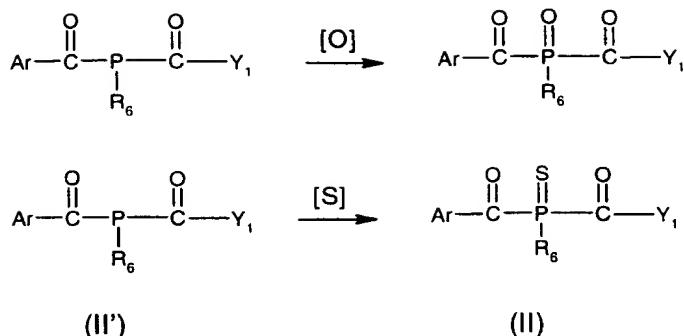
Die Verbindungen der Formel II, mit $x=0$ (Formel II') werden durch Reaktion eines Alkyl-Acyl-Phosphins der Formel I mit einem Säurehalogenid der Formel (IV) erhalten:



Die Bedeutungen der Reste Ar, R₆, M, X und Y₁ sind wie oben beschrieben.

Die Umsetzung der Edukte erfolgt zweckmässig im Molverhältnis 1:1. Ein leichter Überschuss der einen oder anderen Komponente, z.B. bis zu 20%, ist jedoch nicht kritisch. Es bildet sich auch in diesem Fall das gewünschte Produkt, der Anteil an unerwünschtem Nebenprodukt kann jedoch beeinflusst werden. Die Reaktionsbedingungen für diese Umsetzung entsprechen denjenigen der vorstehend bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I angegebenen.

Verbindungen der Formel II mit $x = 1$ und A als Sauerstoff werden durch Oxidation der Verbindungen der Formel (II'), Verbindungen der Formel II mit A gleich Schwefel durch Verschwefelung von Verbindungen der Formel II' hergestellt:



Vor der Oxidation bzw. Verschwefelung kann das Phosphin II' durch übliche, dem Fachmann geläufige Abtrennungsmethoden isoliert werden, die Umsetzung kann jedoch auch gleich nach dem vorherigen Reaktionsschritt ohne Isolierung des Phosphins erfolgen.

Bei der Herstellung des Oxids erfolgt die Oxidation des Phosphins mit in der Technik üblichen Oxidationsmitteln. Als Oxidationsmittel eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure oder t-Butylhydroperoxid, Luft oder reiner Sauerstoff.

Die Oxidation wird zweckmässig in Lösung durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Ethylbenzol oder Mesitylen, oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkane und Alkangemische wie Petrolether, Hexan oder Cyclohexan. Weitere geeignete Beispiele sind Dimethylether, Diethylether, Methylpropylether, 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)-ether, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Reaktionstemperatur wird bei der Oxidation zweckmässig zwischen 0° und 120°C, bevorzugt zwischen 20° und 80°C, gehalten.

Die Reaktionsprodukte der Formel (II) können durch übliche, dem Fachmann geläufige, Verfahrensmassnahmen isoliert und gereinigt werden.

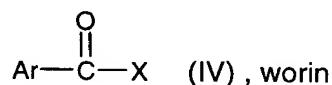
Die Herstellung des jeweiligen Sulfids erfolgt durch die Umsetzung mit Schwefel. Die Bisacylphosphine (II') werden dabei z.B. in Substanz oder gegebenenfalls in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel mit einer äquimolaren bis 2-fach-molaren Menge an elementarem Schwefel reagiert. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise die für die Oxidationsreaktion beschriebenen. Es können aber auch z.B. aliphatische oder aromatische Ether, wie z.B. Dibutylether, Dioxan, Diethylenglycoldimethylether oder Diphenylether bei Temperaturen von 20° bis 250°C, bevorzugt 60° bis 120°C verwendet werden. Das entstandene Bisacylphosphinsulfid, bzw. dessen Lösung wird zweckmässig durch Filtration von gegebenenfalls noch vorhandenem elementarem Schwefel befreit. Nach dem Entfernen des

Lösungsmittels lässt sich das Bisacylphosphinsulfid durch Destillation, Umkristallisation oder chromatographische Trennmethode in reiner Form isolieren.

Es ist zweckmässig alle oben beschriebenen Reaktionen unter Ausschluss von Luft in einer Inertgasatmosphäre, z.B. unter Stickstoff- oder Argongas, auszuführen. Ausserdem ist zweckmässigerweise das Rühren der jeweiligen Reaktionsmischung angebracht.

Erfindungsgemäss ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel II, aus Verbindungen der Formel I als Edukte, durch

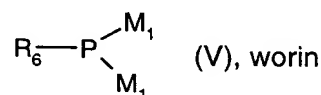
(1) Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat, und

X für Cl oder Br steht;

mit einem di-metallierten Organylphosphin der Formel V

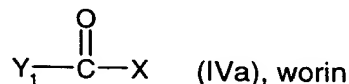


R₆ die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat; und

M₁ für Na, Li oder K steht;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1;

(2) anschliessende Reaktion des Produktes mit einem Acylhalogenid der Formel IVa



Y₁ die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat; und

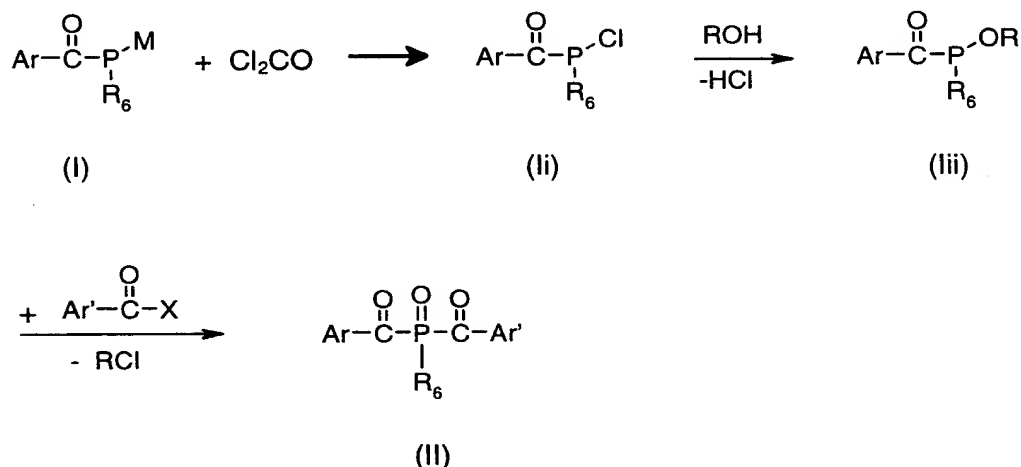
X die oben angegebene Bedeutung hat;

mit der Massgabe, dass das Acylhalogenid der Formel IV nicht identisch mit dem Acylhalogenid der Formel IVa ist;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1; und,

(3) wenn Verbindungen der Formel II, worin A Sauerstoff oder Schwefel ist, erhalten werden sollen, anschliessender Oxidation oder Verschwefelung der erhaltenen Phosphin-Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel II können ausserdem auch hergestellt werden, indem die Verbindung der Formel I mit Phosgen, analog der Beschreibung in "W.A. Henderson et al., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5794" oder "GB 904 086" oder in "Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol.1, Seite 28" oder "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XII/1, Seite 201", zum entsprechenden Phosphinchlorid (li) umgesetzt wird. Verbindungen der Formel (li) können, wie in "Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol.4, Seiten 268-269" beschrieben, mit Alkoholen zu Verbindungen der Formel (lii) umgesetzt werden, welche anschliessend mit einem Aryl-acylhalogenid der Formel IV, in Analogie zur Beschreibung in US 4324744 (durch Michaelis-Arbuzov Reaktion), direkt zu Verbindungen der Formel II umgesetzt werden. In diesem Fall erübrigt sich der Oxidationsschritt.



Ar und Ar' haben die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung von Ar, wobei jedoch Ar und Ar' nicht für den gleichen Arylrest stehen; X bedeutet Cl oder Br; M und R₆ haben ebenfalls die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und R ist ein beliebiger Alkoholrest, z. B. C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-cycloalkyl, beispielsweise Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder Benzyl.

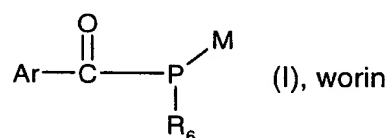
Verbindungen der Formel (lii) lassen sich mit geeigneten Oxidationsmitteln wie Peroxosäuren, Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxyd/Harnstoff zu den entsprechenden Phosphinsäureestern (liii) oxidieren:



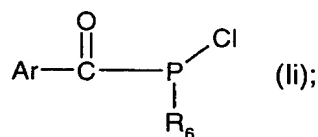
Dieses Herstellungsverfahren ist neu. Die auf diese Weise hergestellten Verbindungen stellen auch Photoinitiatoren dar und sind beispielsweise als solche beschrieben in US 4324744. Wie bereits erwähnt lassen sich aus den Verbindungen der Formel I auch leicht unsymmetrische Monoacylphosphine-, -oxide oder -sulfide erhalten.

Erfindungsgemäss ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II, worin A für Sauerstoff steht und x 1 ist, durch

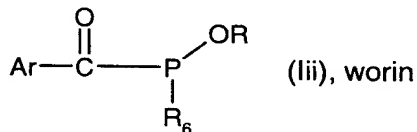
(1) Umsetzung einer Verbindung der Formel (I), gemäss Anspruch 1



Ar, M und R₆ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Phosgen zum entsprechenden Phosphinchlorid (II)

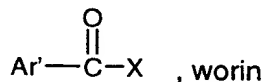


(2) anschliessende Reaktion mit einem Alkohol zur Verbindung der Formel (III)



R für den Rest eines Alkohols, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Benzyl, steht; und

(3) Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel (III) mit einem Arylacylhalogenid

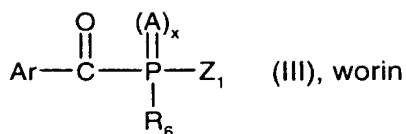


Ar' eine der in Anspruch 2 für Ar gegebenen Bedeutungen hat, jedoch nicht gleich mit Ar aus der Formel (I) ist, und

X für Cl oder Br steht,

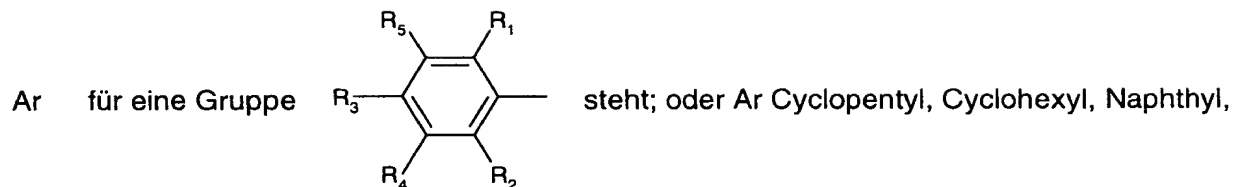
zur Verbindung der Formel II.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel III



A O oder S ist;

x 0 oder 1 ist;



R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen bedeuten;
R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁ oder Halogen stehen;

oder jeweils zwei der Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

R₆ C₁-C₂₄-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₅-C₂₄-Cycloalkenyl, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, Cycloalkyl, Halogen, OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃);

C₂-C₂₄-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ oder/und C(O)N(R₁₄)₂ substituiert ist;

C₂-C₂₄-Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

C₅-C₂₄ Cycloalkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

unsubstituiertes oder an der Arylgruppe mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₇-C₂₄-Arylalkyl;

C₄-C₂₄-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist; oder

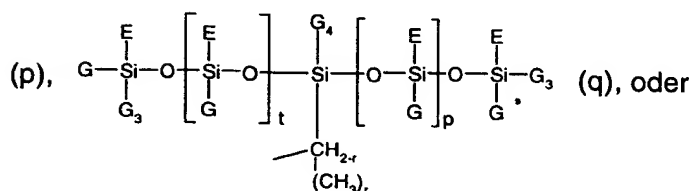
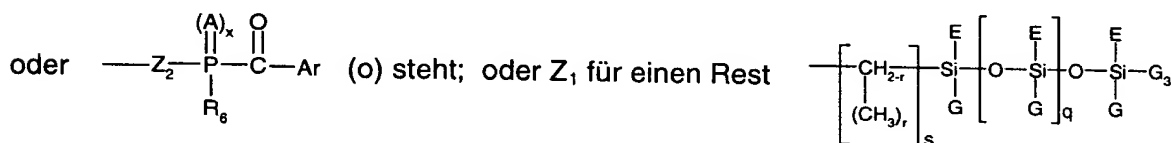
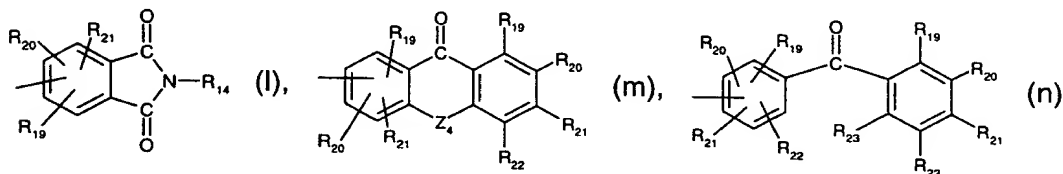
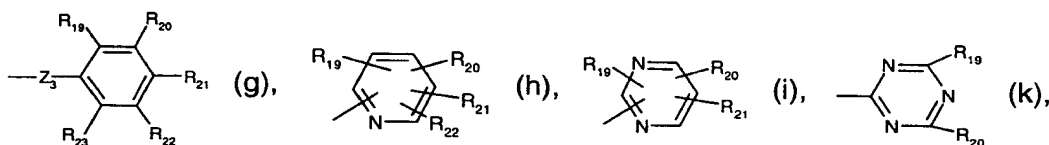
C₈-C₂₄-Arylcycloalkyl oder C₈-C₂₄-Arylcycloalkenyl bedeutet;

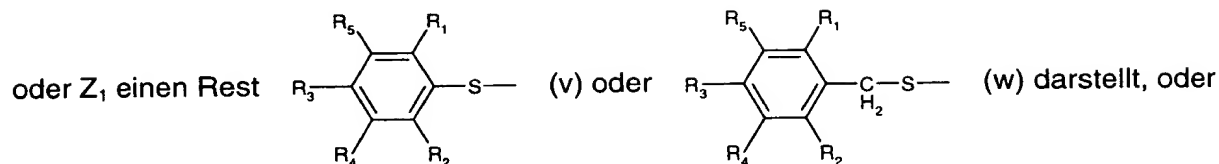
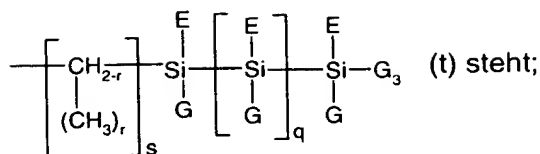
R₁₁ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellt;

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R₁₂ und R₁₃ zusammen C₃-C₅-Alkylen, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist, darstellen;

Z₁ die gleiche Bedeutung hat wie R₆ mit der Massgabe, dass Z₁ und R₆ nicht identisch sind;

oder Z₁ für einen der Reste (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o)

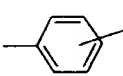
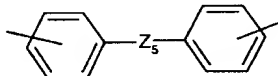


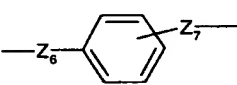


Z₁ C₁-C₂₄-Alkylthio, worin der Alkylrest gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O oder S unterbrochen ist und unsubstituiert oder mit OR₁₅, SR₁₅ oder/und Halogen substituiert ist, bedeutet;

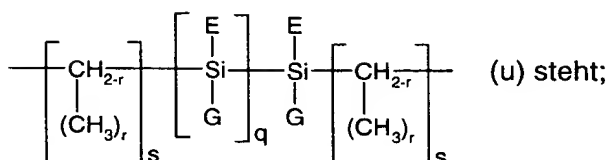
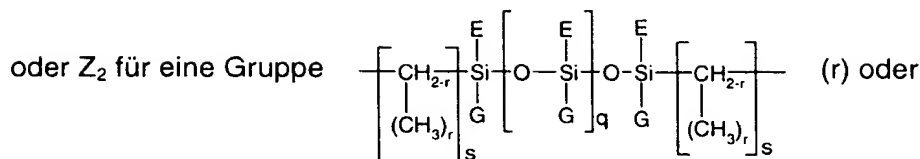
Z₂ C₁-C₂₄-Alkylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₂-C₂₄-Alkylen; C₂-C₂₄-Alkenylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₂-C₂₄-Alkenylen; C₃-C₂₄-Cycloalkylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₃-C₂₄-Cycloalkylen; C₃-C₂₄-Cycloalkenylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₃-C₂₄-Cycloalkenylen;

wobei die Reste C₁-C₂₄-Alkylen, C₂-C₂₄-Alkylen, C₂-C₂₄-Alkenylen, C₃-C₂₄-Cycloalkylen und C₃-C₂₄-Cycloalkenylen unsubstituiert sind oder mit OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃) oder/und Halogen

substituiert sind; oder Z₂ für einen der Reste ,  oder

 steht, wobei diese Reste unsubstituiert oder am Aromaten mit C₁-C₂₀-

Alkyl; C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), Phenyl, Halogen, NO₂, CN, (CO)-OR₁₁, (CO)-R₁₁, (CO)-N(R₁₂)(R₁₃), SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃ oder/und CCl₃ substituiert sind;



Z₃ CH₂, CHCH₃ oder C(CH₃)₂ bedeutet;

Z₄ S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ oder eine direkte Bindung darstellt;

Z₅ S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, SO, SO₂, CO bedeutet;

Z₆ und Z₇ unabhängig voneinander für CH₂, CHCH₃ oder C(CH₃)₂ stehen;

r für 0, 1 oder 2 steht;

s für eine Zahl von 1 bis 12 steht;

q für eine Zahl von 0 bis 50 steht;

t und p jeweils für eine Zahl von 0 bis 20 stehen;

E, G, G₃ und G₄ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl; unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder C₂-C₁₂-Alkenyl bedeuten;

R₁₄ für Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; steht;

R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; bedeuten oder R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), Phenyl, NO₂, CN, SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ oder Halogen bedeuten;

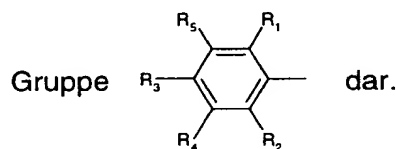
oder jeweils zwei der Reste R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

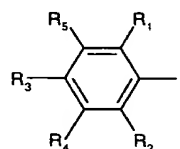
R₂₄ C₁-C₁₂-Alkyl, mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, oder mit OR₁₁ oder/und SR₁₁ substituiertes Phenyl darstellt;

mit der Massgabe, dass R₆ und Z₁ nicht identisch sind.

In den Verbindungen der Formel III sind die Bevorzugungen für die Reste Ar, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ und R₆ analog wie oben für die Verbindungen der Formel I angegeben.

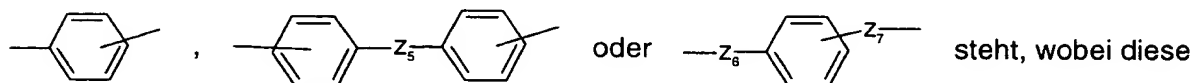
A in Formel III ist insbesondere Sauerstoff, x ist bevorzugt 1 und Ar stellt bevorzugt eine



Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, worin Ar eine Gruppe  darstellt;

A O ist; und x 1 ist; R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, CF₃ oder Halogen bedeuten; R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen stehen; R₆ C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, Cycloalkyl; C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ oder/und C(O)N(R₁₄)₂ substituiert ist; C₂-C₁₂-Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist; Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₄-C₁₂-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist; oder C₈-C₁₂-Arylcycloalkyl darstellt; R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R₁₂ und R₁₃ zusammen Piperidino, Morpholino oder Piperazino darstellen; Z₁ die gleiche Bedeutung hat wie R₆ mit der Massgabe, dass Z₁ und R₆ nicht identisch sind, oder Z₁ unsubstituiertes oder mit C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl; C₂-C₁₂-Alkenyl, oder C₃-C₁₂-Cycloalkenyl ist oder Z₁ für einen der Reste (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q), (t), (u), (v) oder (w) steht; Z₂ C₁-C₁₈-Alkylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkylen; C₂-C₁₂-Alkenylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkenylen; C₃-C₁₂-Cycloalkylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₃-C₁₂-Cycloalkylen; C₃-C₁₂-Cycloalkenylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR₁₄ unterbrochenes C₃-C₁₂-Cycloalkenylen; wobei die Reste C₁-C₁₈-Alkylen, C₂-C₁₂-Alkylen, C₂-

C_{12} -Alkenylen, C_3 - C_{12} -Cycloalkylen und C_3 - C_{12} -Cycloalkenylen unsubstituiert sind oder mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$ oder/und Halogen substituiert sind; oder Z_2 für einen der Reste

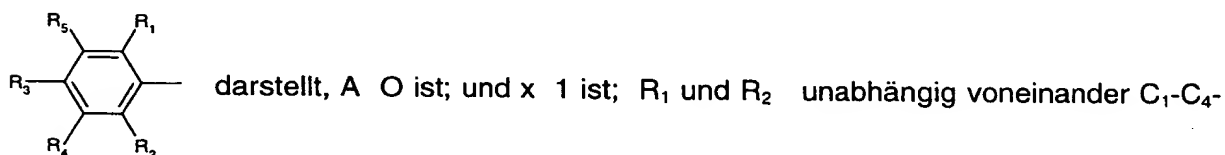


Reste unsubstituiert oder am Aromaten mit C_1 - C_{12} -Alkyl; C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, Phenyl, Halogen, NO_2 , CN, $(CO)-OR_{18}$, $(CO)-R_{18}$, $(CO)-N(R_{18})_2$, SO_2R_{24} , oder/und CF_3 substituiert sind; oder Z_2 für eine Gruppe (r) steht; Z_3 CH_2 , $CHCH_3$ oder $C(CH_3)_2$ bedeutet; Z_4 S, O, CH_2 , $C=O$, NR_{14} oder eine direkte Bindung darstellt; Z_5 S, O, CH_2 , $CHCH_3$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$, SO, SO_2 bedeutet; Z_6 und Z_7 unabhängig voneinander für CH_2 , $CHCH_3$ oder $C(CH_3)_2$ stehen; r für 0, 1 oder 2 steht; s für eine Zahl von 1 bis 12 steht; q für eine Zahl von 0 bis 50 steht; t und p jeweils für eine Zahl von 0 bis 20 stehen; E, G, G_3 und G_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten; R_{14} für Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, steht; R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} eine der für R_6 angegebenen Bedeutungen haben oder NO_2 , CN, SO_2R_{24} , CF_3 , oder Halogen bedeuten; R_{24} C_1 - C_{12} -Alkyl, mit Halogen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, oder mit OR_{11} oder/und SR_{11} substituiertes Phenyl darstellt.

Bevorzugte R_6 sind wie oben für Formel I angegeben.

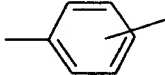
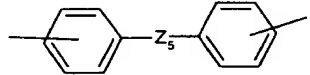
R_{12} und R_{13} in den Verbindungen der Formel III sind bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder R_{12} und R_{13} bilden zusammen einen Morpholinoring.

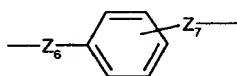
Weiterhin interessant sind Verbindungen der Formel III, worin Ar eine Gruppe



Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, CF_3 oder Halogen bedeuten; R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Chlor stehen; R_6 C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$, $C(O)N(R_{14})_2$, Cycloalkyl; C_2 - C_{12} -Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $N(R_{12})(R_{13})$, CN, $C(O)R_{11}$, $C(O)OR_{11}$

oder/und $C(O)N(R_{14})_2$ substituiert ist; C_2-C_{12} -Alkenyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $N(R_{12})(R_{13})$ substituiert ist; Benzyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_4-C_{12} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR_{14} unterbrochen ist; oder C_8-C_{12} -Arylcycloalkyl darstellt; R_{11} H, C_1-C_8 -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder C_2-C_6 -Alkyl, welches ein- oder zweimal durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH substituiert ist; darstellt; R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Benzyl oder C_2-C_6 -Alkyl, welches ein- oder zweimal durch O unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH substituiert ist, bedeuten; oder R_{12} und R_{13} zusammen Morpholino darstellen; Z_1 die gleiche Bedeutung hat wie R_6 mit der Massgabe, dass Z_1 und R_6 nicht identisch sind; oder Z_1 für einen der Reste (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o), (p), (q), (t), (u), (v) oder (w) steht; Z_2 C_1-C_{12} -Alkylen; ein- oder mehrmals durch O unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkylen; C_2-C_{12} -Alkenylen; ein- oder mehrmals durch O unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkenylen; C_5-C_8 -Cycloalkylen; durch O, S, oder NR_{14} unterbrochenes C_3-C_5 -Cycloalkylen; C_5-C_8 -Cycloalkenylen; durch O, S, oder NR_{14} unterbrochenes C_3-C_5 -Cycloalkenylen; wobei die Reste C_1-C_{12} -Alkylen, C_2-C_{12} -Alkylen, C_2-C_{12} -Alkenylen, C_5-C_8 -Cycloalkylen und C_3-C_8 -Cycloalkenylen unsubstituiert sind oder mit OR_{11} substituiert sind;

oder Z_2 für einen der Reste ,  oder



steht, wobei diese Reste unsubstituiert oder am Aromaten mit C_1-C_4 -

Alkyl, OR_{11} , Phenyl, $(CO)-OR_{18}$, $(CO)-R_{18}$ oder/und $(CO)-N(R_{18})_2$ substituiert sind; oder Z_2 für eine Gruppe (r) steht; Z_3 CH_2 , $CHCH_3$ oder $C(CH_3)_2$ bedeutet; Z_4 S, O, CH_2 , $C=O$, NR_{14} oder eine direkte Bindung darstellt; Z_5 O, CH_2 , $CHCH_3$, $C(CH_3)_2$, $C(CF_3)_2$ bedeutet; Z_6 und Z_7 unabhängig voneinander für CH_2 , $CHCH_3$ oder $C(CH_3)_2$ stehen; r für 0, 1 oder 2 steht; s für eine Zahl von 1 bis 12 steht; q für eine Zahl von 0 bis 50 steht; t und p jeweils für eine Zahl von 0 bis 20 stehen; E, G, G_3 und G_4 unabhängig voneinander C_1-C_{12} -Alkyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten; R_{14} für Wasserstoff, Phenyl oder C_1-C_4 -Alkyl steht.

Beispiele für erfindungsgemässe Verbindungen der Formel III sind

2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-methyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-ethyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-propyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-di(n-butyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-pentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-hexyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-heptyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-octyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-isobutyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-amyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(n-butyl)-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-benzyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureisopropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureisobutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäuredecylester-phosphinoxid, 2,4,6-

Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-essigsäure-tert.-butylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-n-butyl-essigsäure-benzylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-n-butyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-methyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-ethyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-propyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-di-n-butyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-pentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-hexyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-heptyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-octyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-isobutyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-amyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-tert.-butyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-benzyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureisopropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureisobutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenz-

oyl)-n-butyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäuredecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-n-butyl-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-n-butyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-methyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-ethyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-propyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-(n-butyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-pentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-hexyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-heptyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-octyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-di-isobutyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-amyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-benzyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinox-

id, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureisopropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureisobutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäuredecylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-isobutyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-methylphosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-ethyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-propyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-(n-butyl)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-pentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-hexyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-heptyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-octyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-di-isobutyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-amyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-ethylhexyl)-

phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-benzyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureisopropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureisobutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäuredecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäure-tert.-butylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäure-isopentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-isobutyl-essigsäure-methoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,6-Dimethox-

ybenzoyl-isobutyl-essigsäure-benzylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-isobutyl-
(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trime-
thylpentyl)-methyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-ethyl-phos-
phinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-propyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trime-
thylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-butyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trime-
thylpentyl)-pentyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-hexyl-phos-
phinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-heptyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trime-
thylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-octyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trime-
thylpentyl)-dodecyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-isopropyl-
phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-isobutyl-phosphinoxid, (2,4,6-
Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-amyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-
trimethylpentyl)-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-
(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(1-methylpropyl)-
phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-isopentyl-phosphinoxid, (2,4,-
6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-methoxyethoxy-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethyl-
benzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-benzyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-bis(2,4,4-tri-
methylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäur-
emethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäur-
eethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-
propylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-
butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-
pentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-
hexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-
octylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäurede-
cylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäurede-
decylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-i-
sopropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäur-
e-isobutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propion-
säureamylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propion-
säure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-
propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-
(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimeth-
ylpentyl)-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-tri-
methylpentyl)-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid; (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-

(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäuremethylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureethylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurepropylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurebutylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurepentylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurehexylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureoctylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-1-methylpropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäure-isopentylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäure-methoxyethoxyester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäure-benzylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-methylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-ethyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-propyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-butyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-pentyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-hexyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-heptyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-octyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-dodecylphosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-isopropyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-isobutyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-amyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-isopentyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-methoxyethoxy-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-tri-

methylpentyl)-benzyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-bis(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-isopropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-isobutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäuremethylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureethylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurepropylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurebutylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurepentylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurehexylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureoctylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäuredecylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxy-

benzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-methyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-ethyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-propyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-butyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-pentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-hexyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-heptyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-octyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-isobutyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-amyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-benzyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-isopropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-isobutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-

(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäuredecylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclopentyl-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclopentyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-methyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-ethyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-propyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-butyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-pentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-hexyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-heptyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-octyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-isobutyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-amyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-benzyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid,

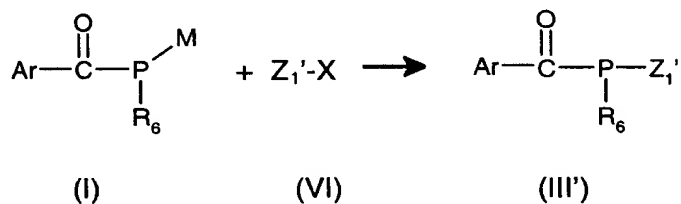
(2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureisopropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureisobutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclopentyl-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclopentyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-methyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-ethyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-propyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-butyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-pentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-hexyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-heptyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-octyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,4,-

6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-isobutyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-amyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-benzyl-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-isopropylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-isobutylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-

(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyl-cyclohexyl-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-methyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-ethyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-propyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-butyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-pentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-hexyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-heptyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-octyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-dodecyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-isopropyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-isobutyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-amyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-ethylhexyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(tert.-butyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(1-methylpropyl)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-isopentyl-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-methoxyethoxy-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-benzyl-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäuremethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäureethylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurepropylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurebutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurepentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäurehexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäureoctylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäuredecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäuredodecylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-isobutylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäureamylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-isopentylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-methoxyethoxyester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-benzylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(2-propionsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-

phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäuremethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäureethylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäurepropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäurebutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäurepentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäurehexylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäureoctylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäuredecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäuredodecylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäureisopropylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäureisobutylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäureamylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-2-ethylhexylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-tert.-butylester)-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-1-methyl-propylester)-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäureisopentylester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäuremethoxyethoxyester-phosphinoxid, 2,6-Dimethoxybenzoyl-cyclohexyl-essigsäurebenzylester-phosphinoxid, (2,6-Dimethoxybenzoyl)-cyclohexyl-(essigsäure-2,4,4-trimethylpentylester)-phosphinoxid.

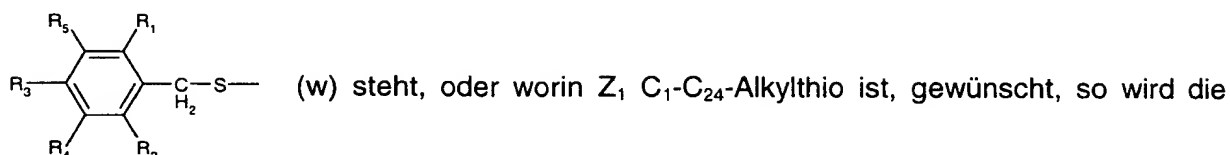
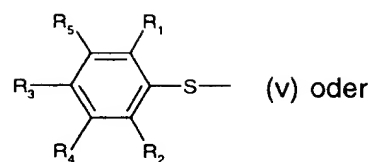
Die Verbindungen der Formel III werden durch Reaktion einer entsprechenden Verbindung der Formel I mit einer Verbindung $Z_1'-X$ (VI) erhalten, wobei zunächst diejenige Verbindung der Formel III hergestellt wird, worin $x = 0$ ist (III'):



Ar, M, X, und R_6 haben die oben und in den Ansprüchen genannten Bedeutungen. Z_1' hat die wie in Anspruch 1 für Z_1 angegebenen Bedeutungen mit Ausnahme der Gruppen (v), (w) und C_1 - C_{24} -Alkylthio. (Die Herstellung von Verbindungen der Formel III, worin Z_1 für (v) oder (w) steht ist weiter unten beschrieben).

Wenn Verbindungen der Formel III mit $A = O$ oder S hergestellt werden sollen, erfolgt anschliessend eine Oxidation oder Verschwefelung der Verbindung der Formel (III'), entweder nach der nach üblichen Methoden erfolgten Abtrennung der Verbindungen der Formel (III') oder ohne Isolierung derselben. Die Bedingungen für solche Reaktionen sind analog zu den bei der Herstellung der Verbindungen der Formel II beschriebenen.

Wird eine Verbindung der Formel (III), worin Z_1 für einen Rest



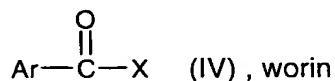
Verbindung der Formel (I) mit einer Verbindung der Formel Z_1 - SO_2 -X umgesetzt, wobei ohne Zwischenstufe direkt eine Verbindung der Formel (III) mit $A = O$ und $x = 1$ erhalten wird. (Z_1 ist wie vorstehend definiert, X hat die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung.) Die Durchführung des Oxidationsschrittes erübrigt sich also.

Ähnliche Reaktionen sind beispielsweise in Houben-Weyl, E2, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Seiten 222-225, beschrieben.

Sollen Verbindungen der Formel (III), worin Z_1 einen Rest (v) oder (w) oder C_1 - C_{24} Alkylthio darstellt und worin A für Schwefel steht hergestellt werden, so kann man beispielsweise die wie vorstehend beschriebene entsprechende Oxidverbindung in das Sulfid überführen. Dies ist z.B. durch Umsetzen des entsprechenden Phosphinoxides mit einem Überschuss P_2S_5 oder elementarem Schwefel in einem hochsiedenden Lösungsmittel möglich. Beschrieben sind solche Reaktionen, d.h. Reaktionen, worin eine $P=O$ -Bindung in eine $P=S$ -Bindung umgewandelt wird, beispielsweise in L. Horner et al., Chem. Ber. 92, 2088 (1959) und US 2642461. Es besteht z.B. grundsätzlich auch die Möglichkeit, die entsprechende Phosphinoxidverbindung zunächst zum jeweiligen Phosphin zu reduzieren und anschließend das Phosphin zu Verschwefeln. D.h. die $P=O$ -Bindung wird mit einem geeigneten Reduktionsmittel zum Phosphin reduziert und anschließend mit elementarem Schwefel zur $P=S$ -Bindung verschwefelt. Als Reduktionsmittel können beispielsweise eingesetzt werden, $LiAlH_4$, $Ca(AlH_4)_2$, CaH_2 , AlH_3 , $SiHCl_3$, $PhSiH_3$ und weitere wie in "Organic Phosphorous Compounds, Wiley-Interscience 1972, Vol. 1, Seiten 45-46 und Vol.3, Seiten 408-413", beschriebene Mittel.

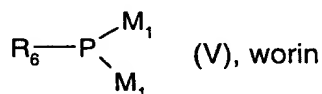
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III, aus den neuen Edukten der Formel I,

(1) durch Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, und
X für Cl oder Br steht;

mit einem di-metallierten Organylphosphin der Formel V



R₆ die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat; und
M₁ für Na, Li oder K steht;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1;

(2) anschliessende Reaktion des Produktes mit einer Verbindung der Formel VI



Z₁ die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat; und
X die oben angegebene Bedeutung hat;

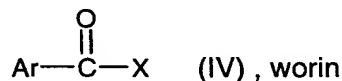
mit der Massgabe, dass Z₁ nicht identisch mit R₆ ist;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1; und,

(3) im Falle dass Z₁ keine Gruppe (v), (w) oder C₁-C₁₂-Alkylthio ist, und Verbindungen der Formel III, worin A Sauerstoff oder Schwefel ist, erhalten werden sollen, anschliessender O-
xidation oder Verschwefelung der erhaltenen Phosphin-Verbindungen.

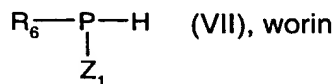
Erfindungsgemäss ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III,

(1) durch Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, und
X für Cl oder Br steht;

mit einem unsymmetrischen Phosphin der Formel VII



R₆ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, und

Z_1 die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat mit der Massgabe, dass R_6 und Z_1 nicht identisch sind;

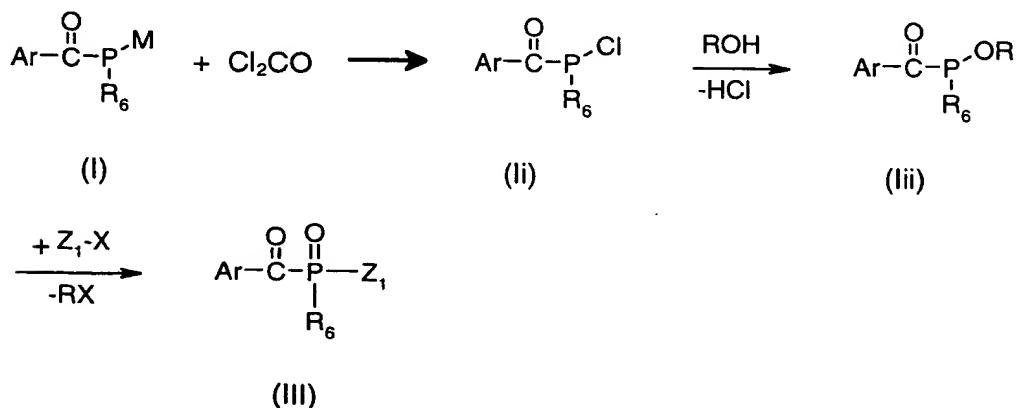
im Molverhältnis von ungefähr 1:1, in Gegenwart einer Base oder einer Lithium-organischen Verbindung, zum entsprechenden Acylphosphin; und

(2) anschliessender Oxidation bzw. Verschwefelung des so erhaltenen Acylphosphins.

Dieses Herstellungsverfahren ist neu und ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung.

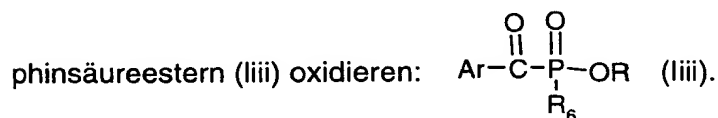
Geeignete Basen für dieses Verfahren sind beispielsweise Organolithiumverbindungen, wie Butyllithium, oder organische Stickstoffbasen, wie etwa tertiäre Amine oder Pyridin.

Die Verbindungen der Formel III können ausserdem auch hergestellt werden, indem die Verbindung der Formel I mit Phosgen, analog der Beschreibung in "W.A. Henderson et al., J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 5794" oder "GB 904 086" oder in "Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol.1, Seite 28" oder "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XII/1, Seite 201" zum entsprechenden Phosphinchlorid (II) umgesetzt wird. Verbindungen der Formel (II) können, wie in "Organic Phosphorous Compounds, Editors: R. M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience 1972, Vol.4, Seiten 268-269" beschrieben, mit Alkoholen zu Verbindungen der Formel (III) umgesetzt werden, welche anschliessend mit einem Arylacylhalogenid der Formel VI, in Analogie zu "K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol XII/1, Seite 433" (durch Michaelis-Arbuzov Reaktion), direkt zu Verbindungen der Formel III umgesetzt werden. In diesem Fall erübrigt sich der Oxidations- oder Verschwefelungsschritt.



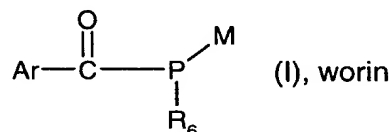
Ar und Ar' haben die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung von Ar, wobei jedoch Ar und Ar' nicht für den gleichen Arylrest stehen; X bedeutet Cl oder Br; R₆ und M haben ebenfalls die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung und R ist ein beliebiger Alkoholrest, z. B. C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-cycloalkyl, beispielsweise Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder Benzyl.

Verbindungen der Formel (lii) lassen sich mit geeigneten Oxidationsmitteln wie Peroxosäuren, Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxyd/Harnstoff zu den entsprechenden Phosphinsäureestern (liii) oxidieren:

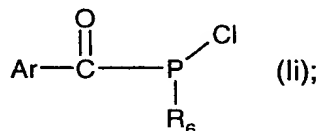


Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III, worin A für Sauerstoff steht und x 1 ist, durch

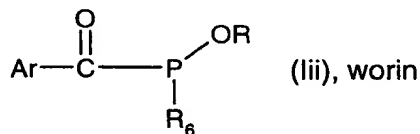
(1) Umsetzung einer Verbindung der Formel (I), gemäss Anspruch 1



Ar, M und R₆ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Phosgen zum entsprechenden Phosphinchlorid (li)

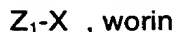


(2) anschliessende Reaktion mit einem Alkohol zur Verbindung der Formel (lii)



R für den Rest einen Alkohols, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Benzyl, steht; und

(3) Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel (lii) mit einem Organylhalogenid



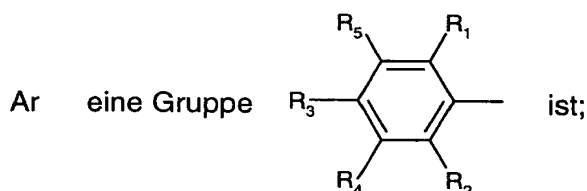
Z_1 die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, jedoch nicht gleich R_6 aus der Formel (I) ist, und

X für Cl oder Br steht,
zur Verbindung der Formel III.

Es ist auch denkbar, die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel III auf andere Art und Weise zu erhalten. Z.B. könnten Verfahren wie die in US 4298738 oder US 4324744 beschriebenen angewendet werden.

Erfindungsgemäss ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Edukte zur Herstellung von Mono- oder Bisacylphosphinen, Mono- oder Bisacylphosphinoxiden oder Mono- oder Bisacylphosphinsulfiden.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I und III, worin



A O ist;

x 1 ist;

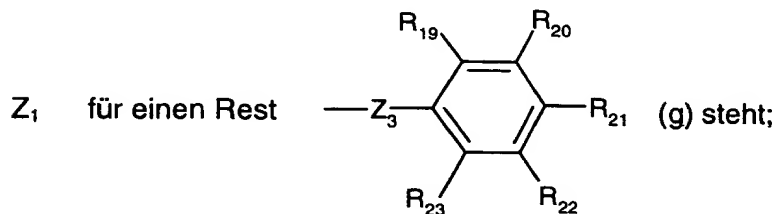
R_1 und R_2 Methyl bedeuten;

R_3 für Methyl steht;

R_4 und R_5 Wasserstoff sind;

R_6 C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

M Li bedeutet;



Z_3 CH_2 bedeutet; und

R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} Wasserstoff sind.

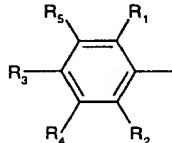
Erfindungsgemäss können die Verbindungen der Formeln II und III als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 - (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel II oder/und III,
- wobei die Zusammensetzung neben der Komponente (b) noch andere Photoinitiatoren (c) und/oder andere Additive (d) enthalten kann.

Bevorzugt werden in diesen Zusammensetzungen Verbindungen der Formel II oder III verwendet, worin x für 1 steht, insbesondere solche Verbindungen, worin x für 1 steht und A Sauerstoff bedeutet. Ganz besonders bevorzugt in solchen Zusammensetzungen sind solche

Verbindungen der Formel II und III, worin Ar eine Gruppe  darstellt, A für

Sauerstoff steht und x 1 bedeutet.

Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch mit Silizium oder Fluor-modifizierte Harze, z.B. Siliconacrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acryl-amide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halo-genstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat,

Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3'000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1'500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxy-ethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teillestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolethantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Dipentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat, Tripentaerythritoctaacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiololdiacrylat, 1,3-Butandiololdimethacrylat, 1,4-Butandiololdiitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziert-triacyrat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -tri-acyrat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1'500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Po-

lyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5'000-2'000'000, bevorzugt 10'000-1'000'000. Beispiele sind: homo- und copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyral. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren sind auch geeignet als Initiatoren für die Härtung von oxidativ trocknenden Systemen, wie sie z.B. im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band III, 296-328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976) beschrieben sind.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator verschiedene Additive (d) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylam-

inderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des Luft-sauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenyl-benzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-

säure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 2,4-Bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-butyl-amino]-6-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2,4-Bis[1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]butylamino]-6-chloro-s-triazin und N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Beispiele für als Komponenten (d) geeignete UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind auch "Krypto-UVA" wie sie z.B. in der EP 180548 beschrieben sind. Weiterhin können latente UV-Absorber, wie z.B. von Hida et al in RadTech Asia 97, 1997, Seite 212 beschrieben, verwendet werden.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können als weitere Additive (d) eine Vielzahl von Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen, z.B vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-Dialkylaniline, wie sie in der EP 339841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidi-

zer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreagenzien zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren als weitere Additive (d) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acyldumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Als Photosensibilisatoren können beispielsweise auch die oben angegebenen Amine betrachtet werden.

Weitere Beispiele für solche Photosensibilisatoren sind

1. Thioxanthone

Thioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, 2-Dodecylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 1-Methoxycarbonylthioxanthon, 2-Ethoxycarbonylthioxanthon, 3-(2-Methoxyethoxycarbonyl)-thioxanthon, 4-Butoxycarbonylthioxanthon, 3-Butoxycarbonyl-7-methylthioxanthon, 1-Cyano-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-chlorothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-ethoxythioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-aminothioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-phenylsulfurylthioxanthon, 3,4-Di-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl]-thioxanthon, 1-Ethoxycarbonyl-3-(1-methyl-1-morpholinoethyl)-thioxanthon, 2-Methyl-6-dimethoxymethyl-thioxanthon, 2-Methyl-6-(1,1-dimethoxybenzyl)-thioxanthon, 2-Morpholinomethylthioxanthon, 2-Methyl-6-morpholinomethylthioxanthon, N-Allylthioxanthone-3,4-dicarboximid, N-Octylthioxanthon-3,4-dicarboximid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-thioxanthon-3,4-dicarboximid, 1-Phenoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methoxythioxanthon, 6-Ethoxycarbonyl-2-methylthioxanthon, Thioxanthon-2-polyethyleneglycolester, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9-oxo-9H-thioxanthon-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid;

2. Benzophenone

Benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Methoxy benzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4,4'-Dimethylbenzophenon, 4,4'-Dichlorobenzophenon 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Diethylaminobenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-(4-Methylthiophenyl)-benzophenon, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Methyl-2-benzoyl-

benzoat, 4-(2-Hydroxyethylthio)-benzophenon, 4-(4-Tolylthio)benzophenon, 4-Benzoyl-N,N,N-trimethylbenzolmethanaminiumchlorid, 2-Hydroxy-3-(4-benzoylphenoxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid Monohydrat, 4-(13-Acryloyl-1,4,7,10,13-pentaoxatridecyl)-benzophenon, 4-Benzoyl-N,N-dimethyl-N-[2-(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl-benzolmethanaminiumchlorid;

3. 3-Acylkumarine

3-Benzoylkumarin, 3-Benzoyl-7-methoxykumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(propoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-6,8-dichlorokumarin, 3-Benzoyl-6-chloro-kumarin, 3,3'-Carbonyl-bis[5,7-di(propoxy)-kumarin], 3,3'-Carbonyl-bis(7-methoxykumarin), 3,3'-Carbonyl-bis(7-diethylamino-kumarin), 3-Isobutyroylkumarin, 3-Benzoyl-5,7-dimethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-diethoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-dibutoxy-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(methoxyethoxy)-kumarin, 3-Benzoyl-5,7-di(allyloxy)-kumarin, 3-Benzoyl-7-dimethylaminokumarin, 3-Benzoyl-7-diethylaminokumarin, 3-Isobutyroyl-7-dimethylaminokumarin, 5,7-Dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 5,7-dimethoxy-3-(1-naphthoyl)-kumarin, 3-Benzoylbenzo[f]kumarin, 7-Diethylamino-3-thienoylkumarin, 3-(4-Cyanobenzoyl)-5,7-dimethoxykumarin;

4. 3-(Aroylmethylen)-thiazoline

3-Methyl-2-benzoylmethylene- β -naphthothiazolin, 3-Methyl-2-benzoylmethylene-benzothiazolin, 3-Ethyl-2-propionylmethylen- β -naphthothiazolin;

5. Andere Carbonylverbindungen

Acetophenon, 3-Methoxyacetophenon, 4-Phenylacetophenon, Benzil, 2-Acetylnaphthalin, 2-Naphthaldehyd, 9,10-Anthrachinon, 9-Fluorenon, Dibenzosuberone, Xanthon, 2,5-Bis(4-diethylaminobenzyliden)cyclopentanone, α -(Para-dimethylaminobenzyliden)ketone, wie 2-(4-Dimethylamino-benzyliden)-indan-1-on oder 3-(4-Dimethylamino-phenyl)-1-indan-5-yl-propenon, 3-Phenylthiophthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid, N-Methyl-3,5-di(ethylthio)-phthalimid.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe als zusätzliches Additiv (d) einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245639 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weitere Additive (d) auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445624 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze (d) sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, sowohl weisse als auch bunte Pigmente, Farbstoffe, Antistatika, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikrogaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US 5013768 beschrieben.

Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt, einige Beispiele sind Titandioxid-Pigmente, z.B. vom Rutil- oder Anatas-Typ, Russ, Zinkoxid, wie Zinkweiss, Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Bismutvanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylmethanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazol- und Chinophthalonpigmente. Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden.

Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in in der Technik üblichen Mengen beigelegt, beispielsweise in einer Menge von 0.1 bis 60 Gew.-%, 0.1 bis 30 Gew.-% oder 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Formulierungen können beispielsweise auch organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen enthalten. Beispiele sind Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Übliche Konzentrationen sind beispielsweise 0.1 bis 20 %, insbesondere 1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (d) sind in der Technik üblich und werden demnach in in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z.B. bei 2 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck, in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z.B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10'000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP 12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP 33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth)Acrylsäu-

realkylester-Polymerisaten sind in der EP 41125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE 2936039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen auch die vorstehend beschrieben zusätzlichen Additive (d) enthalten, also z.B. Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren der Formel II oder III können auch als solche in wässrigen Lösungen dispergiert werden und in dieser dispergierten Form den zu härtenden Mischungen beigelegt werden. Mit geeigneten nicht-ionischen oder gegebenenfalls auch ionischen Emulgatoren versetzt, können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel II oder III durch Vermischen und z.B. Vermahlen in Wasser eingearbeitet werden. Es entstehen stabile Emulsionen, welche als solche als Photoinitiatoren, insbesondere für wie vorstehend beschriebene wässrige photohärtbare Mischungen, verwendet werden können.

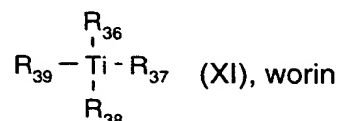
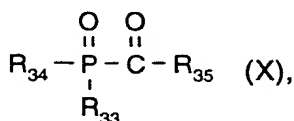
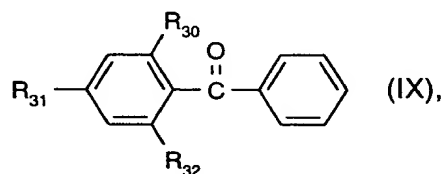
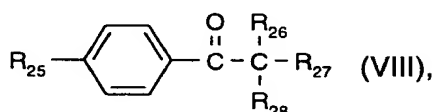
In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemässen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. Gemische mit Kampherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten, insbesondere alkyl-substituierten Benzophenonen, Acetophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalaten und Derivaten davon, dimeren Phenylglyoxalaten, Perestern, z.B. Benzophenontetracarbonsäureperester wie etwa in EP 126541 beschrieben, Monoacylphosphinoxiden, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bisacylphosphinoxiden, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phen-

yl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxiden, Halomethyltriazinen, z.B. 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, Hexaarylbisimidazol / Coinitiator Systeme, z.B. ortho-Chlorohexaphenyl-bisimidazol in Kombination mit 2-Mercaptobenzthiazol; Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan. Als Coinitiatoren können weiterhin Boratverbindungen verwendet werden.

Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybridsystemen, in diesem Zusammenhang sind damit Mischungen von radikalisch und kationisch härtenden Systemen gemeint, werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z.B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17-25 beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z.B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze, z.B. (η^6 -Iso-propylbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren (c)

Verbindungen der Formel VIII, IX, X, IX oder Mischungen davon sind,



R_{25} für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{29}$, Morpholino, SCH_3 ,

eine Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder eine Gruppe $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\right]_n-\text{G}_2$ steht;

n einen Wert von 2 bis 10 hat;

G₁ und G₂ unabhängig voneinander Endgruppen der polymeren Einheit darstellen, insbesondere Wasserstoff oder CH₃;

R₂₆ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt;

R₂₇ und R₂₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl, bedeuten, oder R₂₇ und R₂₈ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

m für eine Zahl von 1-20 steht;

wobei R₂₆, R₂₇ und R₂₈ und nicht alle gleichzeitig C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl bedeuten, und

R₂₉ Wasserstoff, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ oder $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ bedeutet;

R₃₀ und R₃₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten;

R₃₁ Wasserstoff, Methyl oder Phenylthio bedeutet, wobei der Phenylring des Phenylthio- restes gegebenenfalls in der 4-, 2-, 2,4- oder 2,4,6-Stellung mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist;

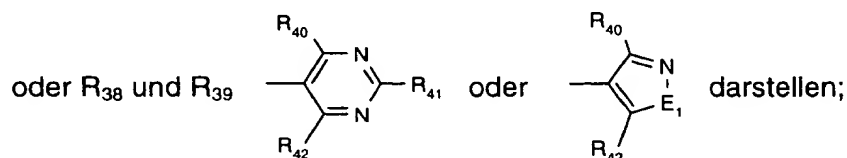
R₃₃ und R₃₄ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder/und C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃₃ einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-

gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt oder $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}_{35}$ bedeuten;

R₃₅ Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₃₅ einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt;

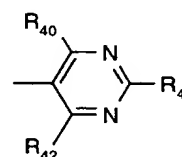
R₃₆ und R₃₇ unabhängig voneinander gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und

R₃₈ und R₃₉ unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer der beiden ortho-Positionen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluoratomen oder CF₃ substituiert ist und welches am aromatischen Ring als weitere Substituenten unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₁₂-Alkyl, Di(C₁-C₁₂-Alkyl)aminomethyl, Morpholinomethyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Trimethylsilyl, Formyl, Methoxy oder Phenyl substituiertes Pyrrolinyl oder Polyoxaalkyl enthalten kann,



R_{40} , R_{41} und R_{42} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_1 - C_{12} Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Phenylthio oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,

wobei R_{40} und R_{42} nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind und im Rest



mindestens ein Rest R_{40} oder R_{42} C_1 - C_{12} Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet;

E_1 O, S oder NR_{43} ist; und

R_{43} C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl darstellt.

R_{25} als C_1 - C_{18} -Alkyl kann die gleichen Bedeutungen haben wie für die Verbindungen der Formeln I, II oder III beschrieben. Auch R_{27} und R_{28} als C_1 - C_6 -Alkyl und R_{26} als C_1 - C_4 -Alkyl können die gleichen Bedeutungen haben wie vorstehend beschrieben, bis zur jeweiligen Anzahl der C-Atome.

C_1 - C_{18} -Alkoxy bedeutet beispielsweise verzweigtes oder unverzweigtes Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy.

C_2 - C_{12} -Alkoxy hat die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C_1 - C_{16} -Alkoxy hat die gleichen Bedeutungen wie oben beschrieben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome, bevorzugt sind Decyloxy, Methoxy und Ethoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Der Rest $-O(CH_2CH_2O)_m$ - C_1 - C_{16} -Alkyl steht für 1 bis 20 aufeinanderfolgende Ethylenoxid-Einheiten, deren Kette mit einem C_1 - C_{16} -Alkyl beendet ist. Bevorzugt ist m 1 bis 10, z.B. 1

bis 8, insbesondere 1 bis 6. Vorzugsweise ist die Ethylenoxid-Einheiten-Kette mit einem C_1 - C_{10} -, z.B. C_1 - C_8 -, insbesondere mit einem C_1 - C_4 -Alkyl terminiert.

R_{31} als substitutierter Phenylthioring ist vorzugsweise p-Tolylthio.

R_{33} und R_{34} als C_1 - C_{20} -Alkyl sind linear oder verzweigt und sind beispielsweise C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. Vorzugsweise ist R_{33} als Alkyl C_1 - C_8 -Alkyl.

R_{33} , R_{34} und R_{35} als substituiertes Phenyl sind ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere drei- oder zweifach am Phenylring substituiert. Substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl sind z.B. mit linearem oder verzweigtem C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl oder t-Butyl oder mit linearem oder verzweigtem C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, vorzugsweise mit Methyl oder Methoxy, substituiert.

Stellen R_{33} , R_{34} und R_{35} einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring dar, so sind sie beispielsweise Thienyl, Pyrrolyl oder Pyridyl.

Im Begriff Di(C_1 - C_{12} -Alkyl)aminomethyl hat C_1 - C_{12} -Alkyl die gleichen Bedeutungen wie oben angegeben.

C_2 - C_{12} -Alkenyl ist linear oder verzweigt, kann ein- oder mehrfach ungesättigt sein und ist beispielsweise Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl oder 1-Octenyl, insbesondere Allyl.

C_1 - C_4 -Alkylthio ist linear oder verzweigt und bedeutet beispielsweise wie Methythio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio oder t-Butylthio, vorzugsweise Methylthio.

C_2 - C_4 -Alkenyl ist beispielsweise Allyl, Methallyl, 1-Butenyl oder 2-Butenyl.

Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt, Fluor, Chlor und Brom.

Der Begriff Polyoxaalkyl umfasst durch 1 bis 9 O-Atome unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkyl und steht z.B. für Struktureinheiten wie CH₃-O-CH₂-, CH₃CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃O[CH₂CH₂O]_y-, mit y = 1-9, -(CH₂CH₂O)₇CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin

R₂₅ für Wasserstoff, -OCH₂CH₂-OR₂₉, Morpholino, SCH₃, eine Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$ oder

eine Gruppe $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\right]_n-\text{G}_2$ steht;

R₂₆ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy, Morpholino oder Dimethylamino darstellt;

R₂₇ und R₂₈ unabhängig voneinander, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Benzyl oder C₁-C₁₆-Alkoxy bedeuten, oder R₂₇ und R₂₈ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

R₂₉ Wasserstoff oder $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bedeutet;

R₃₀, R₃₁ und R₃₂ Wasserstoff sind;

R₃₃ C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiertes Phenyl oder mit C₁-C₁₂-Alkyl oder/und C₁-C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenyl ist;

R₃₄ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_{35}$ bedeutet; und

R₃₅ Phenyl, welches mit C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist darstellt.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln VIII, IX, X und XI sind α-Hydroxycyclohexylphenylketon oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, Benzildimethylketal, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphin oxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid und Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo)titan.

Bevorzugt sind weiterhin Zusammensetzungen, worin in der Formel VIII R_{27} und R_{28} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden und R_{26} für Hydroxy steht.

Der Anteil an Verbindungen der Formel II oder/und III (=Photoinitiatorkomponente (b)) im Gemisch mit Verbindungen der Formeln VIII, IX, X und/oder XI (=Photoinitiatorkomponente (c)) beträgt 5 bis 99%, z.B. 20-80%, bevorzugt 25 bis 75%.

Wichtig sind auch Zusammensetzungen worin in den Verbindungen der Formel VIII R_{27} und R_{28} gleich sind und für Methyl stehen und R_{26} Hydroxy oder i-Propoxy ist.

Ebenfalls bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formel II oder/und III und Verbindungen der Formel X, worin R_{33} unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_{12} -Alkyl oder/und C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet;

R_{34} für die Gruppe $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}R_{35}$ oder Phenyl steht; und

R_{35} mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeutet.

Interessant sind vor allen Dingen Zusammensetzungen wie oben beschrieben, welche Photoinitiatormischungen der Formeln II, III, VIII, IX, X und/oder XI enthalten, und bei Raumtemperatur flüssig sind.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln VIII, IX, X und XI ist dem Fachmann allgemein bekannt und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel VIII ist beispielsweise in der EP 161463 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel IX ist z.B. der EP 209831 zu entnehmen. Die Herstellung von Verbindungen der Formel X ist z. B. in der EP 7508, der EP 184095 und der GB 2259704 offenbart. Die Herstellung von Verbindungen der Formel XI ist z.B. in der EP 318894, der EP 318893 und der EP 565488 beschrieben.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 20 Gew.-%, z.B. 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Photoinitiator be-

zieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden, also sowohl auf den Photoinitiator (b) als auch auf die Photoinitiatoren (b) + (c).

Erfindungsgemässe Verbindungen worin Z_1 oder Z_2 siloxanhaltige Reste darstellen, sind besonders geeignet als Photoinitiatoren für Lacke, insbesondere Automobillacke. Diese Photoinitiatoren werden nicht möglichst homogen in der zu härtenden Formulierung verteilt, sondern gezielt an der Oberfläche der zu härtenden Beschichtung angereichert, es findet also eine gezielte Orientierung des Initiators zur Oberfläche der Formulierung hin statt.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, wie Siebdruckfarbe, Flexodruckfarbe oder Offsetdruckfarbe, als Klarlack, als Buntlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Pulverlacke, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Strassenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Photoresists, z.B. Galvanoresists, Aetz- oder Permanentresists, sowohl flüssig als auch Trockenfilme, als photostrukturierbare Dielektrika, und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern (Color Filter) für jeden Bildschirmtyp oder zum Erzeugen von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz Anzeigen, für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgittern), zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern. Die Zusammensetzungen eignen sich weiterhin zur Herstellung von optischen Linsen, z.B. Kontaktlinsen oder Fresnel Linsen, sowie zur Herstellung von medizinischen Geräten, Hilfsmitteln oder Implantaten.

Weiterhin sind die Zusammensetzung zur Herstellung von Gelen mit thermotropischen Eigenschaften geeignet. Solche Gele sind z.B. in DE 19700064 und EP 678534 beschrieben.

Ausserdem können die Zusammensetzungen in Trockenfilmfarben, wie sie z.B. in Paint & Coatings Industry, April 1997, 72 oder Plastics World, Band 54, Nr. 7, Seite 48(5) beschrieben sind, verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsions-, Perl- oder Suspensionspolymerisationen oder als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, oder als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die ausserdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes massgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemässen Verbindungen und Mischungen davon können weiterhin als radikalische Photoinitiatoren oder photoinitierende Systeme für strahlenhärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z.B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z.B. Methacrylamidoglykolatmethylester) und einem erfindungsgemässen radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem erfindungsgemässen Photoinitiator

(bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulveracke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z.B. in der DE 4228514 und der EP 636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten. So kann z.B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von etwa 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z.B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultravioletttem und/oder sichtbarem Licht, z.B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, dass die Fliesszeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z.B. Holz oder Kunststoffe.

Die Pulverlackformulierungen können neben den erfindungsgemässen Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.-8. aufgeführt.

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder z.B. durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, E-

ther und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell z.B. auch durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Dem Fachmann sind die geeigneten Schichtdicken für die jeweiligen Anwendungsgebiete, z.B. im Photoresistbereich, Druckfarben- oder anstrichstoffbereich, bekannt. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen je nach Anwendungsgebiet Werte von ca 0,1 μm bis mehr als 10 mm.

Die erfindungsgemässen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden z.B. Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwelungsfrei in wässrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik, wie Galvanoresist, Aetzresist, sowohl in flüssigen als auch Trockenfilmen, Lötstopresist, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern ("Color filters") für jeden beliebigen Typ von Bildschirm, oder zur Bildung von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz-Anzeigen, für die Herstellung von Druckplatten, wie z.B. Offsetdruckplatten, für die Herstellung von Druckformen für den Hochdruck, den Flachdruck, den Tiefdruck, Flexodruck oder Siebdruckformen, die Herstellung von Reliefkopien, z.B. zur Herstellung von Texten in Blindenschrift, für die Herstellung von Stempeln, für den Einsatz beim Formteilätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Die Zusammensetzungen können auch als photostrukturierbare Dielektrika, zur Verkapselung von Materialien oder als Isolatorbeschichtung für die Herstellung von Computer Chips, gedruckten Schaltungen und anderen elektrischen oder elektronischen Teilen. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Die erfindungsgemässen Verbindungen finden auch Anwendung zur Herstellung ein- oder mehrschichtiger Materialien zur Bildaufzeichnung oder Bildvervielfachung (Kopien, Reprographie), die ein- oder mehrfarbig sein können. Weiterhin sind diese Materialien auch in Farbprüfsystemen einsetzbar. Bei dieser Technologie können auch Formulierungen angewendet werden, die Mikrokapseln enthalten, und zur Bilderzeugung kann dem Belichtungsschritt ein thermischer Schritt nachgeschaltet sein. Derartige Systeme und Technologien sowie deren Anwendung sind z.B. in US 5376459 beschrieben.

Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z.B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere, für Offsetdruckformen z.B. speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen z.B. kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen auf Siliziumwafer. Die üblichen Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 μm bis 10 μm , für gedruckte Schaltungen 1,0 μm bis ca. 100 μm .

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

Der Begriff "bildmässige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen. Es ist auch möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu benutzen, welche Pixel um Pixel angesteuert werden können um digitale Bilder zu erzeugen, wie z.B. von A. Bertsch, J.Y. Jezequel, J.C. Andre im Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, p. 275-281 und von K.-P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, p. 34-37, beschrieben.

Konjugierte Polymere, wie z.B. Polyaniline können durch Dotierung mit Protonen von einem halbleitenden Zustand in einen leitenden Zustand überführt werden. Die erfindungsgemässen Photoinitiatoren können auch verwendet werden um polymerisierbare Zusammensetzungen, welche solche Polymere enthalten, bildmässig zu belichten, um leitende Strukturen (in den bestrahlten Zonen), die in isolierendem Material (nichtbelichtete Zonen) eingebettet

sind, zu bilden. Solche Materialien können z.B. als Verdrahtungs- oder Verbindungsteile zur Herstellung von elektrischen oder elektronischen Teilen benutzt werden.

Nach der bildmässigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50-150°C, bevorzugt bei 80-130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists, wie es z.B. in der DE 4013358 beschrieben wird, verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmässigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet. Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind -wie schon erwähnt- wässrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wässrig-alkalische Entwicklerlösungen sind insbesondere wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diesen Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

Grosse Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Sieb-, Flexo- und Offsetdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

Gut geeignet sind die erfindungsgemässen Gemische -wie oben bereits erwähnt- auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z.B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalkoholen oder Urethanacrylaten mit photo-

polymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (nass oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschliessend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis. Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], das mit der lichthärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemässen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch als Photohärter in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtungsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z.B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z.B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z.B. von P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Sportgeräte, Dachbeschichtungen, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z.B. Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z.B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Giessharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z.B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Darüberhinaus können sie auch zur Auskleidung von Hohlräumen und

Rohren eingesetzt werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z.B. vom Typ TL 40W/03 oder TL40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann. Danach erfolgt die vollständige Aushärtung.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen und Verbindungen können auch zur Herstellung von Lichtwellenleitern und optischen Schaltern eingesetzt werden, wobei die Erzeugung eines Unterschiedes im Brechungsindex zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen ausgenutzt wird.

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird -wie oben bereits beschrieben- die auf dem Träger aufgebrachte Schicht (nass oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (= Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm bis ca. 600 nm (UV-Gebiet). Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dio-

den (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser z.B. zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird. Erfindungsgemäss ist auch die Verwendung der Verbindungen der Formel II oder III als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung durch Bestrahlung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung bzw. ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, wie z.B. Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern ("Color filtern"), die Verwendung zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, für photographische Reproduktionen, sowie die Verwendung als Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, für entfärbende Materialien, für entfärbende Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit ei-

nem Lösemittel entfernt werden. Die bildmässige Belichtung kann durch eine Maske oder mittels eines Laserstrahls erfolgen. Insbesondere interessant ist dabei die Belichtung mittels eines Laserstrahls.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne diese auf die Beispiele beschränken zu wollen. Teile und Prozente beziehen sich, wie in der übrigen Beschreibung und in den Ansprüchen auf das Gewicht, sofern nicht anders angezeigt. Wenn auf Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne die Angabe des Isomeren Bezug genommen wird, so sind immer die n-Isomeren gemeint.

Beispiel 1: Herstellung von Lithium-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-isobutyl-phospin

Zu 4.5 g (0.025 mol) Isobutylphenylphosphin (50%ige Lösung in Toluol) in 30 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 - 10°C langsam 34.4 ml (0.055 mol, +10%) Butyllithium 1,6M getropft. Bei unveränderter Temperatur werden anschliessend 4.6 g (0.025 mol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Titelverbindung als orange Suspension erhalten. Das Verschiebungssignal δ im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint bei 50 ppm, gemessen gegen CDCl_3 als Referenz.

Beispiel 2: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-isobutyl-benzyl-phospinoxid

Zu der wie in Beispiel 1 beschriebenen erhaltenen Suspension werden langsam bei Raumtemperatur 4.30 g (0.025 mol) Benzylbromid zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die orange Reaktionssuspension am Rotationsverdampfer (Rotavap) eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen und mit 4.2 g (0.0375 mol) Wasserstoffperoxid 30% versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei 20-30°C ist die Reaktion beendet. Die Reaktionsemulsion wird auf Wasser gegossen und mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, anschliessend über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird am Rotavap eingeeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel gereinigt und am Hochvakuum getrocknet. Es werden 6.0 g der Titelverbindung als gelbes viskoses Öl erhalten.

Das Verschiebungssignal δ im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint bei 39.6 ppm, gemessen gegen CDCl_3 als Referenz.

Die entsprechenden Signale im ^1H -NMR-Spektrum (ppm), gemessen in CDCl_3 sind: 7.1-7.2 (m), 6.7 (s), 3.1-3.4 (m), 2.15 (s), 2.0 (s), 1.6-1.9 (m) und 0.87-0.93 (q).

Beispiel 3

Ein UV-härtbarer Weisslack wird hergestellt durch Mischen von

67,5 Teilen Polyesteracrylat Oligomer (^{RTM}EBECRYL 830, UCB, Belgien)

5,0 Teilen Hexandioldiacrylat

2,5 Teilen Trimethylolpropantriacrylat

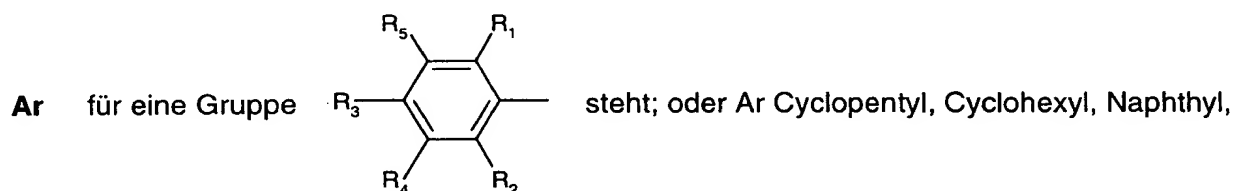
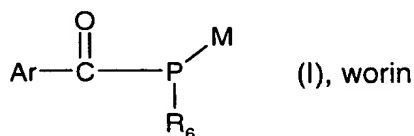
25,0 Teilen Rutil-Titandioxid (^{RTM}R-TC2, Tioxide, Frankreich)

2,0 Teilen des Photoinitiators aus Beispiel 2

Der Lack wird mit einer 100 µm Spaltrakel auf ein coil-coated Aluminiumblech aufgetragen und mit einer 80W/cm Mitteldruck-Quecksilberlampe (Typ Hanovia, USA) bestrahlt. Es wird eine gehärtete Schicht erhalten.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt; wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind;

R₁ und **R₂** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen bedeuten;

R₃, **R₄** und **R₅** unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁ oder Halogen stehen;

oder jeweils zwei der Reste **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄** und **R₅** zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

R₆ C₁-C₂₄-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit Cycloalkenyl, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, Cycloalkyl, Halogen, OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃);

C₂-C₂₄-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ oder/und C(O)N(R₁₄)₂ substituiert ist;

C₂-C₂₄-Alkenyl, wenchens gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

C₅-C₂₄ Cycloalkenyl, wenchens gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

unsubstituiertes oder an der Arylgruppe mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₇-C₂₄-Arylalkyl;

C₄-C₂₄-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist; oder

C₈-C₂₄-Arylcycloalkyl oder C₈-C₂₄ Arylcycloalkenyl bedeutet;

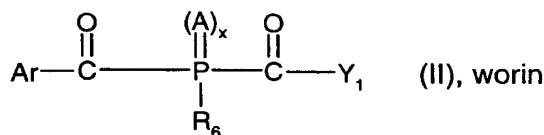
R₁₁ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellt;

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R₁₂ und R₁₃ zusammen C₃-C₅-Alkylen, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist, darstellen;

R₁₄ für Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; steht; und

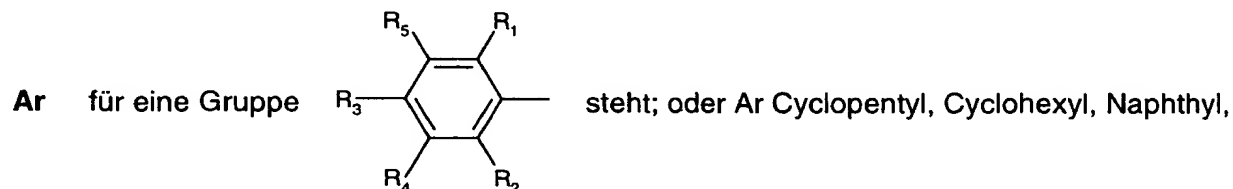
M Wasserstoff, Li, Na oder K darstellt.

2. Verbindungen der Formel II



A O oder S ist;

x 0 oder 1 ist;



Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt; wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger

heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind;

R₁ und **R₂** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen bedeuten;

R₃, **R₄** und **R₅** unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁ oder Halogen stehen;

oder jeweils zwei der Reste **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄** und **R₅** zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

R₆ C₁-C₂₄-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit C₅-C₂₄-Cycloalkenyl, CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁, C(O)N(R₁₄)₂, OC(O)R₁₁, OC(O)OR₁₁, N(R₁₄)C(O)N(R₁₄), OC(O)NR₁₄, N(R₁₄)C(O)OR₁₁, Cycloalkyl, Halogen, OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃);

C₂-C₂₄-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), CN, C(O)R₁₁, C(O)OR₁₁ oder/und C(O)N(R₁₄)₂ substituiert ist;

C₂-C₂₄-Alkenyl, wenchens gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

C₅-C₂₄-Cycloalkenyl, wenchens gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

unsubstituiertes oder an der Arylgruppe mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₇-C₂₄-Arylalkyl;

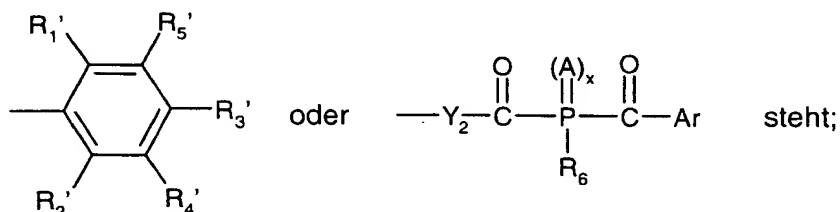
C₄-C₂₄-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist; oder

C₈-C₂₄-Arylcycloalkyl oder C₈-C₂₄-Arylcycloalkenyl bedeutet;

R₁₁ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellt;

R₁₂ und **R₁₃** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder **R₁₂** und **R₁₃** zusammen C₃-C₅-Alkylen, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist, darstellen;

Y₁ C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenoalkyl; C₂-C₁₈-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; unsubstituiertes oder mit C₁-C₂₀-Alkyl, OR₁₁, CF₃ oder Halogen substituiertes C₃-C₁₈-Cycloalkyl; oder C₂-C₁₈-Alkenyl bedeutet; oder Y₁ für einen der Reste



oder Y₁ Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl oder Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeutet, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind;

Y₂ C₂-C₁₈-Alkylen; unsubstituiertes C₄-C₁₈-Cycloalkylen oder C₄-C₁₈-Cycloalkylen substituiert mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen oder/und Phenyl; unsubstituiertes C₅-C₁₈-Cycloalkenylen oder C₅-C₁₈-Cycloalkenylen substituiert mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen oder/und Phenyl; unsubstituiertes Phenylen oder Phenylen ein- bis viermal substituiert mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen, -(CO)OR₁₄, -(CO)N(R₁₂)(R₁₃) oder/und Phenyl; bedeutet;

oder Y₂ einen Rest oder darstellt, wobei

diese Reste unsubstituiert sind oder ein- bis viermal an einem oder beiden aromatischen Ringen mit C₁-C₁₂-Alkyl, OR₁₁, Halogen oder/und Phenyl substituiert sind;

Y₃ O, S, SO, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, CHCH₃, C(CF₃)₂, CO oder eine direkte Bindung darstellt;

R₁₄ für Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; steht;

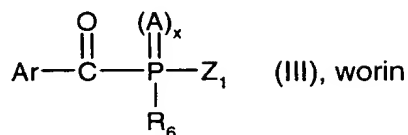
R₁' und **R₂'** unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie für R₁ und R₂ angegeben haben; und

R₃', **R₄'** und **R₅'** unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie für R₃, R₄ und R₅ angegeben haben;

oder jeweils zwei der Reste R₁', R₂', R₃', R₄' und R₅' zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

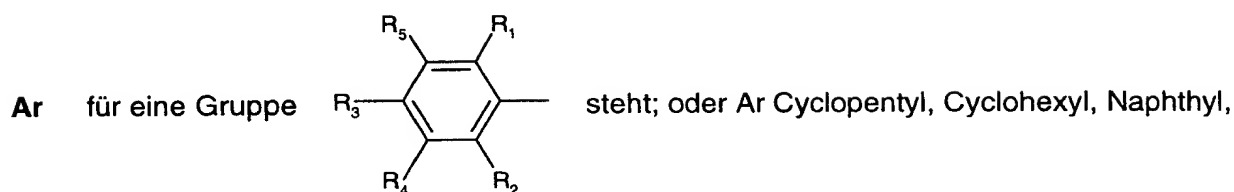
mit der Massgabe, dass Y_1 nicht identisch mit Ar ist.

3. Verbindungen der Formel III



A O oder S ist;

x 0 oder 1 ist;



Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt; wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl und 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring unsubstituiert oder mit Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und/oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ substituiert sind;

R₁ und **R₂** unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, OR_{11} , CF_3 oder Halogen bedeuten;

R₃, **R₄** und **R₅** unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, OR_{11} oder Halogen stehen;

oder jeweils zwei der Reste **R₁**, **R₂**, **R₃**, **R₄** und **R₅** zusammen $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkylen}$ bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR_{14} unterbrochen ist;

R₆ $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}$, unsubstituiert oder substituiert mit $\text{C}_5\text{-C}_{24}\text{-Cycloalkenyl}$, CN, C(O)R_{11} , C(O)OR_{11} , $\text{C(O)N(R}_{14})_2$, OC(O)R_{11} , OC(O)OR_{11} , $\text{N(R}_{14})\text{C(O)N(R}_{14})$, OC(O)NR_{14} , $\text{N(R}_{14})\text{C(O)OR}_{11}$, Cycloalkyl, Halogen, OR_{11} , SR_{11} oder $\text{N(R}_{12})\text{(R}_{13})$;

$\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}$, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} , $\text{N(R}_{12})\text{(R}_{13})$, CN, C(O)R_{11} , C(O)OR_{11} oder/und $\text{C(O)N(R}_{14})_2$ substituiert ist;

$\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{-Alkenyl}$, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR_{14} unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR_{11} , SR_{11} oder $\text{N(R}_{12})\text{(R}_{13})$ substituiert ist;

C₅-C₂₄ Cycloalkenyl, welchens gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist;

unsubstituiertes oder an der Arylgruppe mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₇-C₂₄-Arylalkyl;

C₄-C₂₄-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch O, S oder/und NR₁₄ unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OR₁₁, SR₁₁ oder N(R₁₂)(R₁₃) substituiert ist; oder

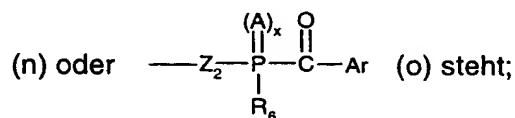
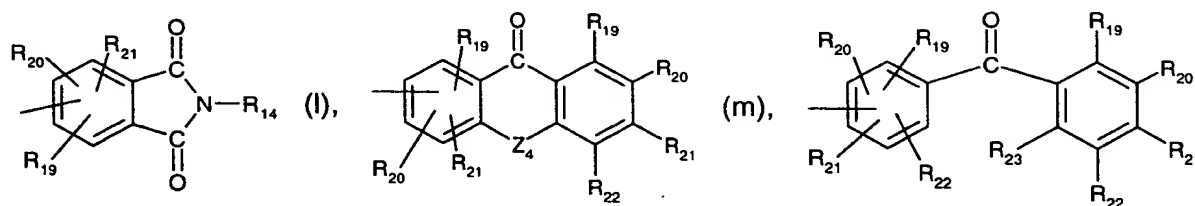
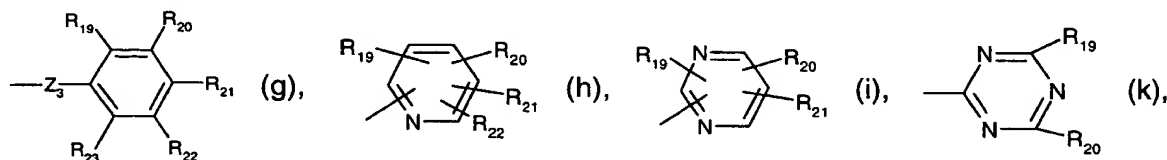
C₈-C₂₄-Arylcycloalkyl oder C₈-C₂₄-Arylcycloalkenyl bedeutet;

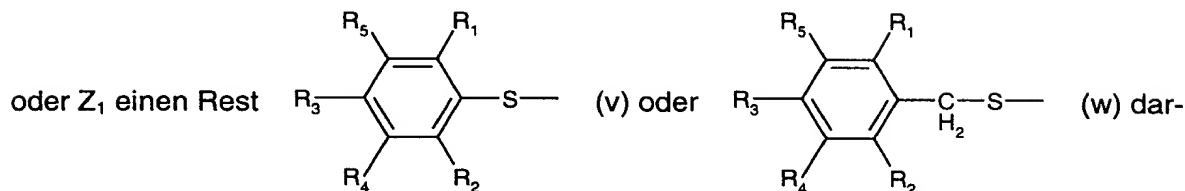
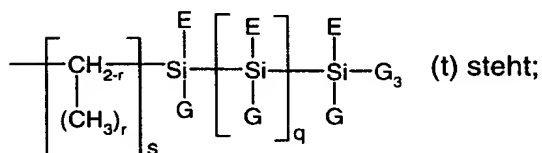
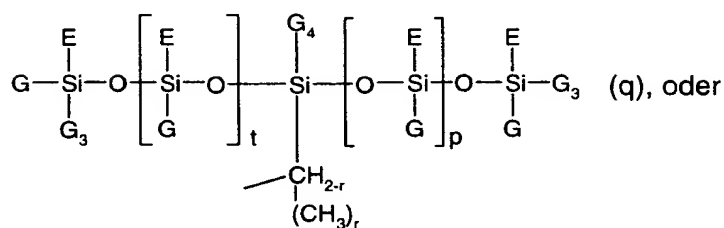
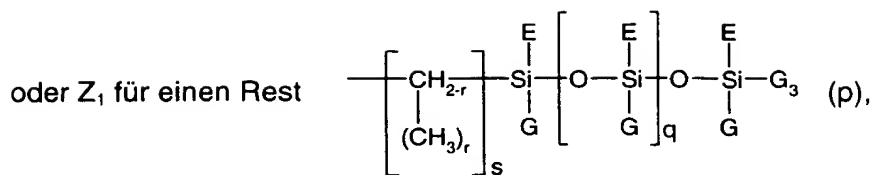
R₁₁ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist; darstellt;

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches unsubstituiert ist oder mit OH oder/und SH substituiert ist, bedeuten; oder R₁₂ und R₁₃ zusammen C₃-C₅-Alkylen, welches gegebenenfalls durch O, S oder NR₁₄ unterbrochen ist, darstellen;

Z₁ die gleiche Bedeutung hat wie R₆ mit der Massgabe, dass Z₁ und R₆ nicht identisch sind;

oder Z₁ für einen der Reste (g), (h), (i), (k), (l), (m), (n), (o)





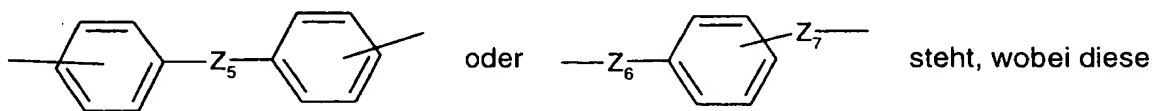
stellt, oder Z_1 $\text{C}_1\text{--C}_{24}$ -Alkylthio, worin der Alkylrest gegebenenfalls ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O oder S unterbrochen ist und unsubstituiert oder mit OR_{15} , SR_{15} oder/und Halogen substituiert ist, bedeutet;

Z_2 $\text{C}_1\text{--C}_{24}$ -Alkylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR_{14} unterbrochenes $\text{C}_2\text{--C}_{24}$ -Alkylen; $\text{C}_2\text{--C}_{24}$ -Alkenylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR_{14} unterbrochenes $\text{C}_2\text{--C}_{24}$ -Alkenylen; $\text{C}_3\text{--C}_{24}$ -Cycloalkylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR_{14} unterbrochenes $\text{C}_3\text{--C}_{24}$ -Cycloalkylen; $\text{C}_3\text{--C}_{24}$ -Cycloalkenylen; ein- oder mehrmals durch O, S, oder NR_{14} unterbrochenes $\text{C}_3\text{--C}_{24}$ -Cycloalkenylen;

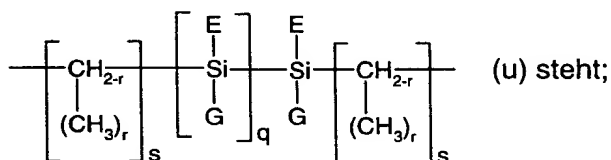
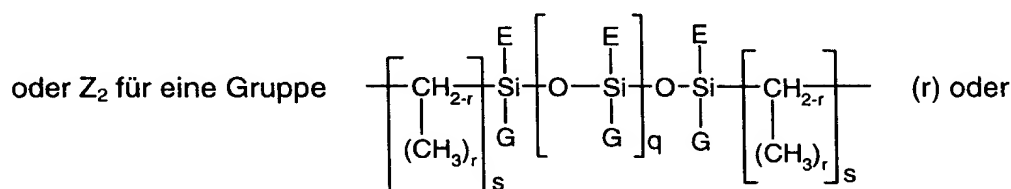
wobei die Reste $\text{C}_1\text{--C}_{24}$ -Alkylen, $\text{C}_2\text{--C}_{24}$ -Alkylen, $\text{C}_2\text{--C}_{24}$ -Alkenylen, $\text{C}_3\text{--C}_{24}$ -Cycloalkylen und $\text{C}_3\text{--C}_{24}$ -Cycloalkenylen unsubstituiert sind oder mit OR_{11} , SR_{11} , $\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$ oder/und Halogen

substituiert sind; oder Z_2 für einen der Reste





Reste unsubstituiert oder am Aromaten mit C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), Phenyl, Halogen, NO₂, CN, (CO)-OR₁₁, (CO)-R₁₁, (CO)-N(R₁₂)(R₁₃), SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃ oder/und CCl₃ substituiert sind;



Z₃ CH₂, CHCH₃ oder C(CH₃)₂ bedeutet;

Z₄ S, O, CH₂, C=O, NR₁₄ oder eine direkte Bindung darstellt;

Z₅ S, O, CH₂, CHCH₃, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, SO, SO₂, CO bedeutet;

Z₆ und **Z₇** unabhängig voneinander für CH₂, CHCH₃ oder C(CH₃)₂ stehen;

r für 0, 1 oder 2 steht;

s für eine Zahl von 1 bis 12 steht;

q für eine Zahl von 0 bis 50 steht;

t und **p** jeweils für eine Zahl von 0 bis 20 stehen;

E, **G**, **G₃** und **G₄** unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl; unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder C₂-C₁₂-Alkenyl bedeuten;

R₁₄ für Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; steht;

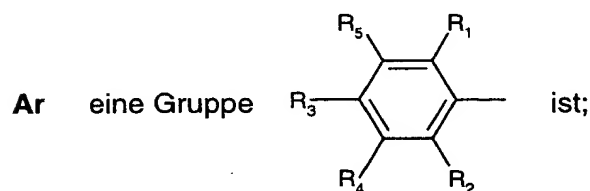
R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkyl, welches ein- oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist und welches gegebenenfalls mit OH oder/und SH substituiert ist; bedeuten oder **R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃** OR₁₁, SR₁₁, N(R₁₂)(R₁₃), Phenyl, NO₂, CN, SO₂R₂₄, OSO₂R₂₄, CF₃, CCl₃ oder Halogen bedeuten;

oder jeweils zwei der Reste **R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃** zusammen C₁-C₂₀-Alkylen bilden, welches gegebenenfalls durch O, S oder -NR₁₄ unterbrochen ist;

R₂₄ C₁-C₁₂-Alkyl, mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, oder mit OR₁₁ oder/und SR₁₁ substituiertes Phenyl darstellt;

mit der Massgabe, dass **R₆** und **Z₁** nicht identisch sind.

4. Verbindungen der Formel I und III, worin



A - O ist;

x 1 ist;

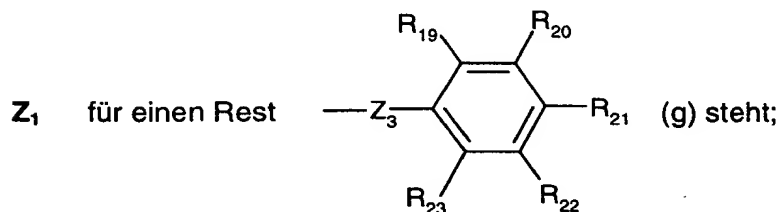
R₁ und R₂ Methyl bedeuten;

R₃ für Methyl steht;

R₄ und R₅ Wasserstoff sind;

R₆ C₁-C₄-Alkyl darstellt;

M Li bedeutet;



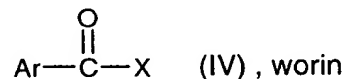
Z₃ CH₂ bedeutet; und

R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ und R₂₃ Wasserstoff sind.

5. Verfahren zur selektiven Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1,

durch

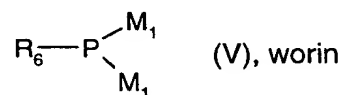
(1) Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, und

X für Cl oder Br steht;

mit einem di-metallierten Organylphosphin der Formel V



R₆ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat; und

M₁ für Na, Li oder K steht;

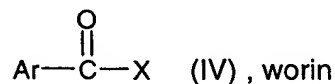
im Molverhältnis 1:1; und

(2) gegebenenfalls anschliessender Hydrolyse, falls Verbindungen der Formel I, worin M für Wasserstoff steht, erhalten werden sollen.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Edukte zur Herstellung von Mono- oder Bisacylphosphinen, Mono- oder Bisacylphosphinoxiden oder Mono- oder Bisacylphosphinsulfiden.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II nach Anspruch 2 durch

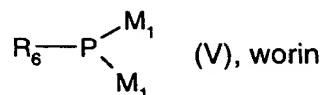
(1) Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat, und

X für Cl oder Br steht;

mit einem di-metallierten Organylphosphin der Formel V

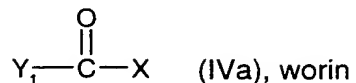


R₆ die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat; und

M₁ für Na, Li oder K steht;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1;

(2) anschliessende Reaktion des Produktes mit einem Acylhalogenid der Formel IVa



Y₁ die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat; und

X die oben angegebene Bedeutung hat;

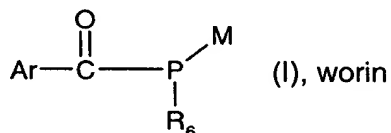
mit der Massgabe, dass das Acylhalogenid der Formel IV nicht identisch mit dem Acylhalogenid der Formel IVa ist;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1; und,

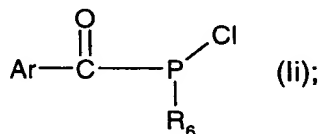
(3) wenn Verbindungen der Formel II, worin **A** Sauerstoff oder Schwefel ist, erhalten werden sollen, anschliessender Oxidation oder Verschwefelung der erhaltenen Phosphin-Verbindungen.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II gemäss Anspruch 2, worin **A** für Sauerstoff steht und **x** 1 ist, durch

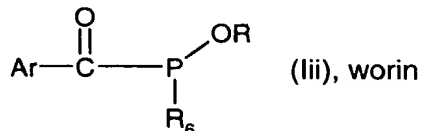
(1) Umsetzung einer Verbindung der Formel (I), gemäss Anspruch 1



Ar, **M** und **R₆** die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Phosgen zum entsprechenden Phosphinchlorid (ii)

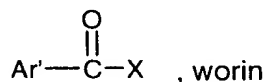


(2) anschliessende Reaktion mit einem Alkohol zur Verbindung der Formel (lii)



R für den Rest einen Alkohols, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Benzyl, steht; und

(3) Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel (Iii) mit einem Arylacylhalogenid



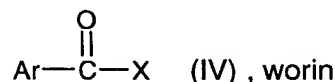
Ar' eine der in Anspruch 2 für Ar gegebenen Bedeutungen hat, jedoch nicht gleich mit Ar aus der Formel (I) ist, und

X für Cl oder Br steht,

zur Verbindung der Formel II.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III

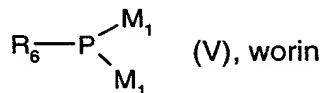
(1) durch Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, und

X für Cl oder Br steht;

mit einem di-metallierten Organylphosphin der Formel V



R₆ die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat; und

M₁ für Na, Li oder K steht;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1;

(2) anschliessende Reaktion des Produktes mit einer Verbindung der Formel VI



Z₁ die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat; und

X die oben angegebene Bedeutung hat;

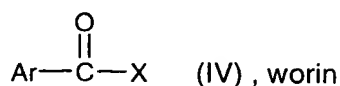
mit der Massgabe, dass **Z₁** nicht identisch mit **R₆** ist;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1; und,

(3) im Falle dass **Z₁** keine Gruppe (v), (w) oder C₁-C₁₂-Alkylthio ist, und Verbindungen der Formel III, worin A Sauerstoff oder Schwefel ist, erhalten werden sollen, anschliessender O-oxidation oder Verschwefelung der erhaltenen Phosphin-Verbindungen.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III, gemäss Anspruch 3,

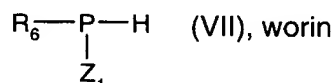
(1) durch Umsetzung eines Acylhalogenids der Formel IV



Ar die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, und

X für Cl oder Br steht;

mit einem unsymmetrischen Phosphin der Formel VII



R₆ die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat, und

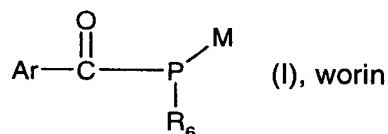
Z₁ die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat mit der Massgabe, dass **R₆** und **Z₁** nicht identisch sind;

im Molverhältnis von ungefähr 1:1, in Gegenwart einer Base oder einer Lithium-organischen Verbindung, zum entsprechenden Acylphosphin; und

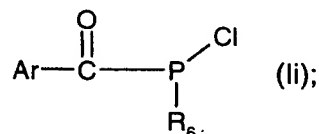
(2) anschliessender Oxidation bzw. Verschwefelung des so erhaltenen Acylphosphins.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel III gemäss Anspruch 3, worin **A** für Sauerstoff steht und **x** 1 ist, durch

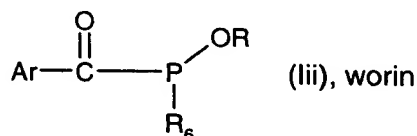
(1) Umsetzung einer Verbindung der Formel (I), gemäss Anspruch 1



Ar, **M** und **R₆** die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit Phosgen zum entsprechenden Phosphinchlorid (ii)



(2) anschliessende Reaktion mit einem Alkohol zur Verbindung der Formel (lii)



R für den Rest einen Alkohols, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Benzyl, steht; und

(3) Umsetzung der erhaltenen Verbindung der Formel (Iii) mit einem Organylhalogenid

Z₁-X, worin

Z₁ die in Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, jedoch nicht gleich R₆ aus der Formel (I) ist, und

X für Cl oder Br steht,

zur Verbindung der Formel III.

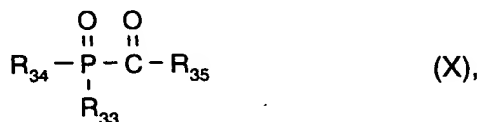
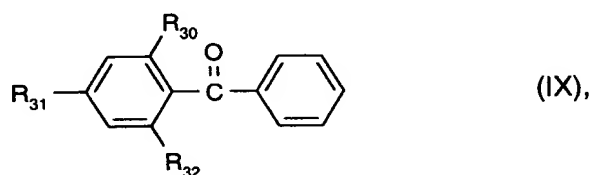
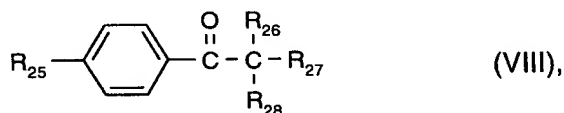
12. Photohärtbare Zusammensetzungen enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

(b) mindestens eine Verbindung der Formel II oder III als Photoinitiator.

13. Photohärtbare Zusammensetzung nach Anspruch 12, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) noch weitere Photoinitiatoren (c) und/oder weitere Additive (d).

14. Photohärtbare Zusammensetzung nach Anspruch 13 enthaltend als weiteren Photoinitiator (c) mindestens eine Verbindung der Formel VIII, IX, X, IX



R₂₅ für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₂₉, Morpholino, SCH₃,

eine Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$ oder eine Gruppe $\text{G}_1-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\right]_n-\text{G}_2$ steht;

n einen Wert von 2 bis 10 hat;

G₁ und **G₂** unabhängig voneinander Endgruppen der polymeren Einheit darstellen, insbesondere Wasserstoff oder CH₃;

R₂₆ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt;

R₂₇ und **R₂₈** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl, bedeuten, oder **R₂₇** und **R₂₈** zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden;

m für eine Zahl von 1-20 steht;

wobei **R₂₆**, **R₂₇** und **R₂₈** und nicht alle gleichzeitig C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl bedeuten, und

R₂₉ Wasserstoff, $\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ bedeutet;

R₃₀ und **R₃₂** unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten;

R₃₁ Wasserstoff, Methyl oder Phenylthio bedeutet, wobei der Phenylring des Phenylthio- restes gegebenenfalls in der 4-, 2-, 2,4- oder 2,4,6-Stellung mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist;

R₃₃ und **R₃₄** unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder/und C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder **R₃₃** einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-

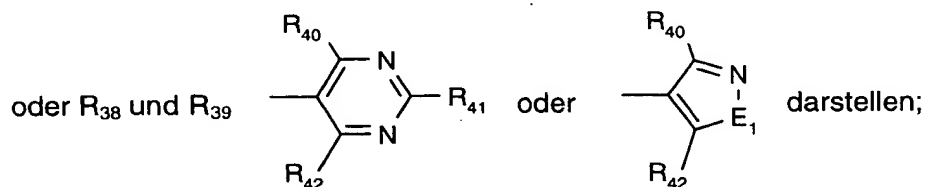
gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt oder $\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{R}_{35}$ bedeuten;

R₃₅ Cyclohexyl, Cyclopentyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder/und C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind, oder **R₃₅** einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt;

R₃₆ und **R₃₇** unabhängig voneinander gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl darstellen; und

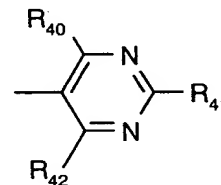
R₃₈ und **R₃₉** unabhängig voneinander Phenyl, welches in mindestens einer der beiden ortho-Positionen zur Titankohlenstoffbindung mit Fluoratomen oder CF₃ substituiert ist und wel-

ches am aromatischen Ring als weitere Substituenten unsubstituiertes oder mit ein oder zwei C₁-C₁₂-Alkyl, Di(C₁-C₁₂-Alkyl)aminomethyl, Morpholinomethyl, C₂-C₄-Alkenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Trimethylsilyl, Formyl, Methoxy oder Phenyl substituiertes Pyrrolinyl oder Polyoxaalkyl enthalten kann,



R₄₀, R₄₁ und R₄₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy, Benzyloxy, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Phenylthio oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Biphenyl bedeuten,

wobei R₄₀ und R₄₂ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind und im Rest



mindestens ein Rest R₄₀ oder R₄₂ C₁-C₁₂Alkoxy, durch ein bis vier O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy, Cyclohexyloxy, Cyclopentyloxy, Phenoxy oder Benzyloxy bedeutet;

E₁ O, S oder NR₄₃ ist; und

R₄₃ C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder Cyclohexyl darstellt.

15. Verwendung von Verbindungen der Formel II und III gemäss Anspruch 2 oder 3 als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung durch Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich von 200 bis 600 nm.

16. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 12 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

17. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 12 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, insbesondere entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

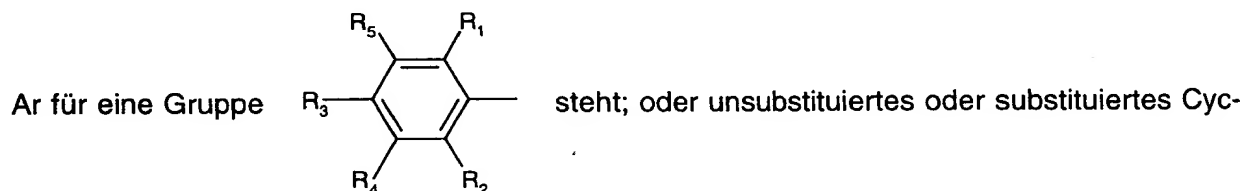
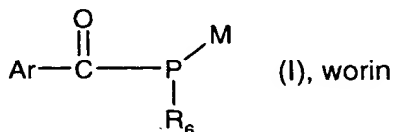
18. Verfahren nach Anspruch 16 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Lichtwellenleitern, optischen Schaltern, Farbprüfsystemen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, Resistmaterialien, Farbfiltern (Colour Filtern), zur Verkapselung elektrischer und elektronischer Bauteile, zur Herstellung von magnetischen Aufzeichnungsmaterialien, von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, von photographischen Reproduktionen, Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für holographische Aufzeichnungen, zur Herstellung von entfärbenden Materialien, insbesondere entfärbenden Materialien für Bildaufzeichnungsmaterialien, zur Herstellung von Bildaufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Mikrokapseln.

19. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 12 beschichtet ist.

20. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat gemäss Anspruch 19 bildmässig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.

Zusammenfassung

Verbindungen der Formel I



lopentyl, Cyclohexyl, Naphthyl, Biphenyl oder einen O-, S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt; R_1 und R_2 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, OR_{11} , CF_3 oder Halogen bedeuten; R_3 , R_4 und R_5 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, OR_{11} oder Halogen stehen; R_6 unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ -Alkyl, welches durch O, S oder NR_{14} unterbrochen und gegebenenfalls substituiert ist; $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ -Alkenyl, gegebenenfalls durch O, S oder NR_{14} unterbrochen und gegebenenfalls substituiert; unsubstituiertes oder substituiertes $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ -Arylalkyl; $\text{C}_4\text{-C}_{24}$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch O, S oder/und NR_{14} unterbrochen; oder $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -Arylcycloalkyl bedeutet; R_{11} $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkyl, unterbrochen durch O oder S und gegebenenfalls substituiert, darstellt; R_{12} und R_{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkyl, unterbrochen durch O-Atome und gegebenenfalls substituiert, bedeuten; oder R_{12} und R_{13} zusammen $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Alkylen, gegebenenfalls durch O, S oder NR_{14} unterbrochen, darstellen; R_{14} für Wasserstoff, Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkyl, durch O oder S unterbrochen und gegebenenfalls substituiert, steht; und M Wasserstoff, Li, Na oder K darstellt; sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von unsymmetrischen Bisacylphosphinoxiden und Monoacylphosphinoxiden.